



Snelle kennis van zwevende stoffen

**Quick-scan naar gedrag van aan zwevend stof gebonden
PAK's, PCB's, en HCB in rijkswater 1988-2005**



Snelle kennis van zwevende stoffen

Quick-scan naar gedrag van aan zwevend stof
gebonden PAK's, PCB's en HCB in rijkswater
1988-2005

RWS RIZA rapport 2006.033
ISBN 90 369 13 721

1 december 2006

Colofon

Dit is een uitgave van Rijkswaterstaat
December 2006

Uitgevoerd door: Henk Senhorst - WIA

Druk: Quantas, Rijswijk

Document: RWS RIZA rapport 2006.033
ISBN 90 369 13 721

Inhoudsopgave

Samenvatting en conclusies 5

Inleiding 7

1 Datagebruik en bewerkingsmethoden 9

2 Globaal beeld van aanwijsbare bronnen 11

- 2.1 Resultaten analyse 11
- 2.2 Overall beeld watersystemen 12
 - 2.2.1 Input in Nederland via rivieren 12
 - 2.2.2 Sedimentatie en verdwijning van vrachten verontreiniging 12
- 2.3 Aanwijsbare bronnen 13
- 2.4 Vrachten stroomopwaarts in Rijn en Maas 15

3 Trends 19

- 3.1 Resultaten analyse 19
- 3.2 Langjarig gedrag BaA en PCB153 19
- 3.3 Kortere reeksen: PAK, PCB, HCB 20
- 3.4 Verleden en toekomst 21
- 3.5 Bijzonder gedrag 23

4 Profielen 27

- 4.1 Resultaten analyse 27
- 4.2 PAK-profielen 27
 - 4.2.1 Onderlinge verschillen 27
 - 4.2.2 Clustering van profielen 28
 - 4.2.3 Profielveranderingen in stroomafwaartse richting 30
 - 4.2.4 Profielen Rijn en Maas stroomopwaarts 30
 - 4.2.5 Vergelijking met literatuurprofielen 31
- 4.3 PCB-profielen 33
 - 4.3.1 Onderlinge verschillen 33
 - 4.3.2 Clustering van profielen 33
 - 4.3.3 Profielen in stroomafwaartse richting 35
 - 4.3.4 Profielen in Rijn stroomopwaarts 36

5 PAK-bron bij IJmuiden 37

- 5.1 Resultaat van de analyse 37
- 5.2 Analyse 37
 - 5.2.1 Incident 10 september 2004 38
 - 5.2.2 Profielveranderingen 38
 - 5.2.3 Seizoensafhankelijkheid 39

6 Vergelijking met totaal water metingen PAK 43

- 6.1 Resultaat van de analyse 43
- 6.2 Totaal water metingen vergeleken met zwevend stof metingen 43
- 6.3 Toetsing op basis van zwevend stof 46
- 6.4 aandeel opgeloste vracht 46

7	Vergelijking vrachten met Emissieregistratie	49
7.1	Resultaat van de analyse	49
7.2	Massabalansen ARK-NZK	49
7.3	PAK-bronnen uit Emissieregistratie	50
8	Situatie te Lobith	53
8.1	Resultaten analyse	53
8.2	Debietafhankelijkheid	53
8.3	Vrachten en omvang van de bron	57
8.4	Tijdsvertraging en bronlokalisatie	57
Bijlage 1: Vrachten, concentraties en gehalten in rijkswateren		61
Bijlage 2: Vrachten, gehalten en concentraties in Rijn en Maas in buitenland		63
Bijlage 3: Communicatie Corus over incident 10 september 2004		65

Samenvatting en conclusies

In deze studie is een analyse gemaakt op basis van uit monitoring verkregen informatie. Dit is gebeurd voor locaties in de rijkswateren voor de periode 1988-2005 en wel voor een aantal PAK's (11 stuks) en PCB's (7 stuks) en voor de stof HCB (hexachloorbenzeen).

Ten aanzien van bruikbaarheid van de resultaten voor KRW-proces:

- in vrijwel alle locaties in de Nederlandse rijkswateren wordt niet voldaan aan de voorgestelde KRW-norm (juli 2006) voor som (BghiP+InP). Overschrijdingen tot een factor 20 komen voor (par 6.3). Op basis van de langzaam dalende trend kan verwacht worden dat de overschrijding, zonder aanvullende maatregelen, nog 50-100 jaar aan kan houden (par 3.3-3.4);
- de emissieschattingen voor PAK's in Emissieregistratie zijn niet bruikbaar om zonder meer maatregelen voor PAK's op te baseren (par 7.3).
- op een aantal locaties is sprake van nalevering vanuit de waterbodem van PCB's, en ook van PAK's (par 2.2 en 2.3). Deze nalevering lijkt zich niet tot een aantal 'losse' locaties te beperken, maar kan gehele watersystemen betreffen, zoals Amsterdam-Rijnkanaal, gekanaliseerde Nederrijn en Hollandse IJssel.
- historische emissies uit cokesproductie vormen een plausibele bron van in alle rijkswateren in zwevend stof aangetroffen PAK's (par 4.2.2 en 4.2.5). De langzaam afnemende concentraties lijken te getuigen van een aanzienlijk naijleffect (par 3.2 en 3.3);
- op een aantal zoetwaterlocaties is er een stijgende trend in PCB-gehalten, m.n. in het Rijnstroomgebied (par. 3.3).
- de cokesproductie van Corus te IJmuiden lijkt te leiden tot een verhoging van PAK-concentraties in het Noordzeekanaal. Waarschijnlijk is er sprake van afspoeling van in het (recente) verleden neergeslagen atmosferische emissies (par 5.2).

Ten aanzien van bruikbaarheid van de resultaten voor verdere kennisontwikkeling:

- gemeten PAK-concentraties totaal water zijn gemiddeld groter dan of gelijk aan concentraties op basis van zwevend stof. In de meetlocaties in de Maas is waarschijnlijk geen sprake van evenwicht tussen de opgeloste en de geadsorbeerde fractie. Dit opent de mogelijkheid dat de PAK's in de opgeloste fractie een andere herkomst hebben dan die in het zwevend stof (par 6.3);
- ter hoogte van het Ruhrgebied bevindt zich een aanzienlijke bron van PAK's en PCB's die in opgeloste vorm in het water terechtkomen. In situaties van lage afvoerdebieten krijgen deze stoffen de tijd om zich aan zwevend stof te binden. Dit leidt tot verhoogde gehalten in Lobith, die ook nog enigszins in Kampen en Puttershoek waarneembaar zijn (Hoofdstuk 8);
- de locaties Gouda, Genemuiden en Wiene lijken zich goed te lenen voor het bestuderen van waterkwaliteitsverbetering als gevolg van ingrepen in het watersysteem. De locaties Nederweert en Belfeld laten een verslechterende invloed op de waterkwaliteit zien, waarschijnlijk door het baggeren en storten van specie (par. 3.5).

Inleiding

Vele jaren lang is in het kader van de MWTL-monitoring op een groot aantal locaties in de rijkswateren de samenstelling van zwevend stof geanalyseerd. In deze studie is de beschikbare informatie voor de stoffen PAK's, PCB's en HCB onderzocht. Meetresultaten van andere stoffen vielen te vaak onder de detectielimiet om een goed kwantitatief beeld op te kunnen bouwen.

Deze studie is uitgevoerd in het kader het project Landelijke Taken-KRW en betreft een quick-scan gericht op het verkrijgen van een plausibel beeld ten aanzien van bronnen van de onderzochte stoffen. Deze studie geeft statistisch significante resultaten weer en een aantal daarop gebaseerde *plausibele* verklaringen. Plausibel, maar dus niet *noodzakelijk* waar. Gedetailleerder verder onderzoek, waarbij het modelleren van het gedrag van zwevend stof in oppervlaktewater een belangrijk element is, is veelal nodig om meer zekerheid te brengen.

De bruikbaarheid van de monitoringinformatie van zwevend stof wordt groot geacht, ondanks de beperkingen ten aanzien temporeel en geografisch oplossend vermogen. Door de bufferende werking van de binding aan zwevend stof en uitwisseling met de waterbodem is de variabiliteit relatief laag en worden verschillen tussen locaties of tijdvakken al snel betekenisvol. De gebruikte data blijken dan ook een schat aan informatie te bevatten. Deze quick scan geeft een eerste aanzet tot ontsluiting hiervan.

De relevantie van de onderzochte stoffen voor het KRW-proces is relatief groot: HCB en diverse PAK's zijn opgenomen als prioritair gevaarlijke stoffen en kennen momenteel een voorstel voor een normwaarde. PCB's zijn aangewezen als 'stroomgebiedrelevante stoffen' voor Rijn en Maas. De noodzaak van maatregelen voor deze stoffen moet nog vastgesteld worden.

.....

Figuur 1.1
Overzicht van de in deze studie
betrokken meetlocaties.



- anthracene (Ant)
- phenanthrene (Fen)
- pyrene (Pyr)
- fluoranthene (Flu)
- benzo(a)anthracene (BaA)
- benzo(b)fluoranthene (BbF)
- benzo(a)pyrene (BaP)
- benzo(k)fluoranthene (BkF)

-
- benzo(g,h,i)peryleen (BgHiP)
 - indeno(1,2,3-c,d)pyreen (InP)
 - dibenzo(a,h)anthraceen (DBAnt)

Voor de PCB's is de standaardreeks van zeven congenen gebruikt (nrs 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180).

Er wordt geen controle uitgevoerd op de waarden uit Donar. Alleen is voor waarden onder de detectielimiet zijn de halve detectielimiet gebruikt. Dit is in ongeveer 1% van de metingen het geval geweest. Alleen voor de meetlocaties in het Natte Hart (Marker-, Eem- en Veluwemeer en Wolderwijd) zijn de concentraties dermate laag dat een groot deel van de meetwaarden onder de detectielimiet liggen.

De gebruikte meetreeksen bevatten 13 tot 26 metingen per jaar.

In de bepaling van concentraties en vrachten wordt alleen het gedeelte dat zich op het zwevend stof bevindt gebruikt. Concentraties worden berekend op basis van gehalte in zwevend stof ($\mu\text{g/kg}$ of mg/kg) * concentratie van zwevend stof (mg/l). De opgeloste fractie wordt dus niet meegenomen. Voor een aantal locaties wordt het zwevend stof niet op dezelfde dag geanalyseerd als de concentratie zwevend stof, maar net één of twee dagen eerder of later. In die situaties worden stofconcentraties (PAK, PCB, HCB) berekend door interpolatie van de zwevend stofconcentratie.

Voor Lobith en Eijsden bleken er twee meetreeksen voor zwevend stof aanwezig in Donar: een reeks op basis van steekmonsters en een reeks op basis van 24-uurs verzamelmonsters. Voor Lobith is er een verschil van 30% in het gemiddelde van de twee reeksen, voor Eijsden is dit verschil een paar procent. Vanwege het voorkomen van relatief grote uitschieters in de meetwaarden van de steekmonsters is gekozen om alleen meetwaarden uit verzamelmonsters te gebruiken.

Vrachten worden bepaald als dagvrachten: vermenigvuldiging van de bepaalde concentratie met het debiet op de dag van bemonstering. Omdat gewerkt wordt met gemiddelden van deze dagwaarden over een periode van vele jaren zullen fluctuaties in vrachtwwaarden en tijdsvertragingen tussen locaties goed uitgemiddeld worden. Vergelijking van vrachten tussen meetlocaties is dan goed mogelijk.

Voor een viertal locaties zijn ook metingen in totaal water onderzocht (hoofdstuk 6).

2 Globaal beeld van aanwijsbare bronnen

2.1 Resultaten analyse

Overeenkomstig de sedimentatie van zwevend stof in Rijn en Maas, slaan in het Nederlandse deel van deze stroomgebieden substantiële vrachten van PAK's, en HCB neer (resp. 30 en 52%). Voor PCB's treedt ook sedimentatie op, maar hier staat een grotere bijdrage van nalevering tegenover.

Op grond van de gebruikte informatie is het volgende, plausibele beeld van bronnen te geven die relevant zijn voor de kwaliteit van de rijkswateren. Dit beeld is plausibel, maar niet noodzakelijk de enige verklaring voor de gemeten waterkwaliteit. Waar andere bronnen of effecten aan de orde kunnen zijn zullen deze in dit rapport bediscussieerd worden.

Figuur 2.0

Overzicht van in deze studie aange- troffen locaties waar emissies van stoffen plaatsvindt (zie par 2.3). De gestippelde gebieden zijn geïden- tificeerd op grond van aanvullende overwegingen uit paragraaf 3.5 (gebied Twenthe) en paragraaf 4.3.1 (Noordzeestroming op grens België- Nederland).



In het stroomgebied van de Rijn stroomopwaarts van Lobith zijn er aanzienlijke bijdragen vanuit het gebied ten zuiden Lauterbourg (HCB), vanuit Moezel (PAK) en tussen Koblenz en Lobith (PCB).

In het stroomgebied van de Maas stroomopwaarts van Eijsden blijken er voor de PAK's grote bronnen te zitten in het stroomgebied van de Sambre (gebied rondom Charleroi) en rondom Luik.

2.2 Overall beeld watersystemen

2.2.1 Input in Nederland via rivieren

De vrachten die Nederland binnenkomen via Rijn, Maas en Schelde zijn in tabel 2.1 aangegeven. Wat betreft concentraties is de Schelde het viest voor PAK's en PCB's, terwijl de Rijn de hoogste concentraties voor HCB kent. Wat vrachten betreft overheerst de Rijn voor alle drie de stoffen.

Tabel 2.1

Vrachten van aan zwevend stof gebonden verontreinigingen op de grenslocaties. Gemiddelde 1997-2004. Het format waarin de getalswaarden zijn weergegeven is geen maat voor de nauwkeurigheid van deze waarden.

	Lobith ponton		Eijsden ponton		Schaar van Ouden Doel	
		+/- sd		+/- sd		+/- sd
gehalten						
PAK (mg/kg)	5,35	0,18	9,65	0,18	4,62	0,05
PCB (ug/kg)	65,96	1,84	131,41	7,24	86,73	1,21
HCB(ug/kg)	17,17	0,86	5,56	0,50	1,56	0,05
concentraties						
zwevend stof (mg/l)	24,5	1,6	19,1	1,6	61,6	2,2
PAK (ng/l)	122	8	194	19	288	11
PCB (pg/l)	1496	98	1972	173	5452	231
HCB (pg/l)	417	44	116	24	96	5
debiet (m ³ /s)	2406	89	272	15	153	8
dagvrachten						
PAK (g/d)	31.002	4.268	11.336	1.765	4.193	310
PCB (g/d)	367	54	84	14	79	6
HCB (g/d)	108,7	19,5	7,0	2,1	1,4	0,1

2.2.2. Sedimentatie en verdwijning van vrachten verontreiniging

De vrachten over de rivierstukken Eijsden-Keizersveer en IJsselkop-Kampen nemen voor alle stoffen af. In Hollands Diep en Ketelmeer nemen de vrachten weer toe voor PAK en PCB. Blijkbaar treedt hier nalevering op. De verdwijning van HCB is voor alle gebieden groter dan voor PAK (behalve voor Maas, maar hier blijkt een HCB bron van belang), terwijl de verdwijning van PAK telkens weer groter is dan die van PCB. Vergelijking met de (netto-)verdwijning van zwevend stof levert op dat HCB sterker verdwijnt dan de nettosedimentatie, terwijl PCB vrijwel altijd minder sterk dan de netto-sedimentatie verdwijnt.

Zie bijlage B1, Tabel B1.1 voor de afleiding van de waarden in de tabel vanuit de bepaalde vrachten in het systeem.

De nalevering vanuit het Ketelmeer is goed zichtbaar voor de PCB's omdat de gehalten in Ketelmeer-West voor vrijwel alle metingen groter zijn dan die in Kampen en Genemuiden. Voor de concentraties is dit beeld minder geprononceerd: deze zijn vooral hoger in Ketelmeer-West in situaties met hoge zwevend stof concentraties. Voor de locatie Ketelmeer zou er een verband verondersteld kunnen worden tussen perioden met hoge PCB-concentraties en de werkzaamheden aldaar ten behoeve van de aanleg van depot IJsseloog. Deze werkzaamheden kwamen echter niet overeen met de momenten van hoge PCB-concentraties (info Ton de Vrieze, RWS IJsselmeergebied).

De nalevering vanuit het Hollands Diep is minder makkelijk te herkennen in de gehalten van de betreffende meetlocaties: Keizersveer, Puttershoek en Bovensluis. Wel is een nader beeld te verkrijgen door een vergelijking van

de ingaande vrachten zoals die bepaald kunnen worden uit de individuele metingen. Hieruit blijkt dat de uitgaande PAK- en PCB-vracht hoger is dan de ingaande vracht als dit ook geldt voor de vracht aan zwevend stof. Anders gezegd: de nalevering vindt plaats in de vorm van extra zwevend stof dat waarschijnlijk afkomstig is van opgewoeld bodemslib.

Tabel 2.2

verdwijning van stofvrachten over diverse watersystemen in Nederland. Waar een toename van de vracht in stroomafwaartse richting optreedt is het vakje rood gearceerd.

	som 11-PAK	som 7-PCB	HCB	zwevend stof
<i>totaal van Rijn en Maas in Nederland</i>	30%	0%	52%	-1%
IJssel tot Kampen	12%	9%	36%	22%
Ketelmeer	37%	-22%	43%	28%
Maas tot Keizersveer	52%	34%	23%	40%
Hollands Diep	-16%	-16%	13%	-1%
Haringvliet	18%	5%	16%	3%

2.3 Aanwijsbare bronnen

Door in stroomafwaartse richting van meetlocatie tot meetlocatie te kijken of er een stijging is in gemeten gehalten en/of concentraties kan een indruk gekregen worden of er bronnen van stoffen aanwezig zijn in het tussenliggende traject. Tabel B2.1 geeft het overzicht. Als aanvulling op de informatie uit Tabel 1 zijn er op een aantal trajecten indicaties dat er bronnen aanwezig zijn:

Amsterdam-Rijnkanaal (ARK)/Noordzeekanaal (NZK)

Op drie plaatsen in dit watersysteem treedt er een aanzienlijke toename op in de gehalten, concentraties en vrachten PAK's en PCB's (zie tabel B2.1 en figuur 2.1, afkomstig uit het voor RWS-Noord-Holland uitgevoerde onderzoek naar trends¹):

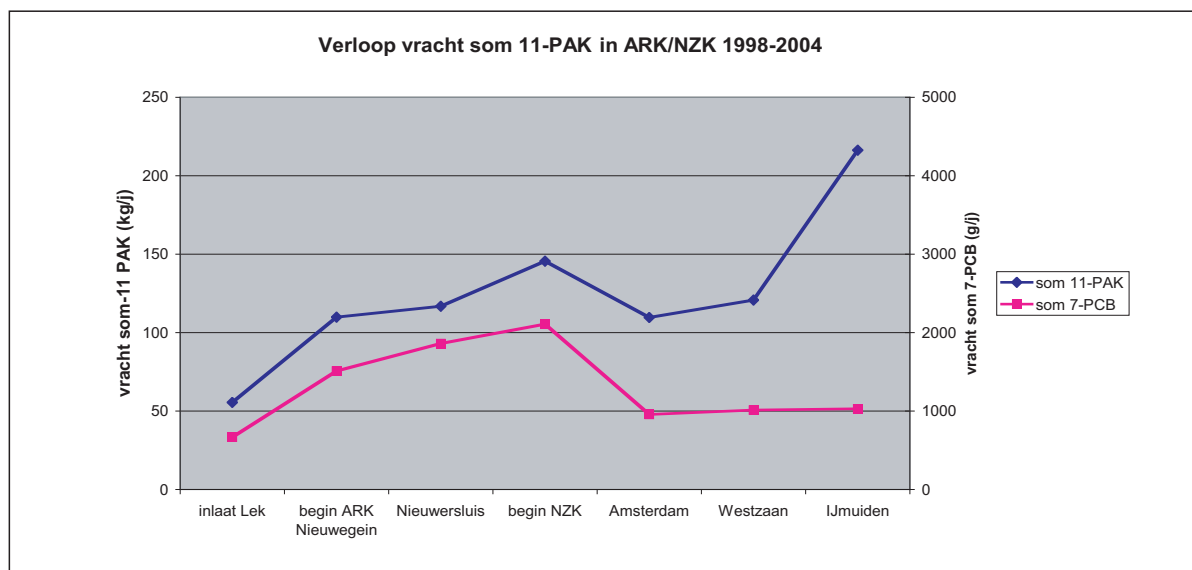
- tussen Lobith (Rijn) en Nieuwegein (in Lekkanaal tussen Lek en Amsterdam-Rijnkanaal). De vracht PAK's en PCB's is in Nieuwegein twee keer zo hoog als op basis van de kwaliteit van het ingelaten Lek-(=Rijn)water verwacht mag worden. Omdat zowel het gehalte als de concentratie zwevend stof toenemen kan deze sprong te maken hebben met een door scheepvaart geïnduceerde nalevering vanuit de waterbodem van het Lekkanaal. N.B. meetlocatie Nieuwegein bevindt zich slechts 2 km stroomafwaarts van de inlaat vanuit de Lek.
- tussen begin Noordzeekanaal en meetlocatie Amsterdam (PAK en PCB). Omdat tevens de concentratie zwevend stof afneemt wordt de afname van de vracht verklaard door sedimentatie;
- tussen Amsterdam en IJmuiden (alleen voor PAK). Deze sprong lijkt veroorzaakt te worden door emissies vanuit het gebied rondom Corus: waarschijnlijk door afspoeling komt op de landbodem neergeslagen verontreiniging in het Noordzeekanaal terecht. Zie verder paragraaf 3.4 en hoofdstuk 5.

Noten

¹ Onderzoek trends in gehalten PAK's, PCB's HCB en I-131 in NZK, H. Senhorst et al., RIZA, december 2005.

Figuur 2.1

Verloop van de vracht som 11-PAK over het systeem Amsterdam-Rijnkanaal/ Noordzeekanaal. Vrucht inlaat Lek gebaseerd op Lobith; vrucht begin NZK= vrucht ARK uit + vrucht vanuit IJmeer.



Lobith-Brienenoord

In de watersystemen rondom meetlocatie Brienenoord (gekanaliseerde Nederrijn/Lek, Hollandse IJssel) gedragen de gehalten PAK's en PCB's zich vergelijkbaar aan die in het ARK, zij het minder geprononceerd. In meetlocatie Brienenoord (bij de gelijknamige brug) zijn de gehalten en concentraties voor PAK's en PCB's hoger dan in Lobith, respectievelijk zo'n 10 en 25% voor het gehalte. In meetlocatie Gouda voorhaven in de Hollandse IJssel zijn de gehalten aanzienlijk groter dan in Lobith, namelijk bijna verdubbeld.² In dit gebied met getijdenwerking is er sprake van sedimentatie van bovenstrooms aangevoerd zwevend stof. Waarschijnlijk zijn de gehalten hier verhoogd vanwege nalevering vanuit de waterbodem.

Eijsden-Nederweert (Zuid-Willemsvaart)

De Zuid-Willemsvaart in meetlocatie Nederweert kent hogere gehalten PAK, PCB en vooral HCB dan bij Eijsden in de Maas (van waaruit het gevoed wordt). De HCB gehalten zijn een factor 5 hoger, terwijl die van PAK en PCB slechts 30% hoger zijn. Dit lijkt te duiden op een HCB-bron in de Zuid-Willemsvaart. Zie verder paragraaf 3.5.

Stevensweert-Belfeld

De Maas stroomafwaarts volgend van Stevensweert (grens met België) naar Belfeld boven de stuw neemt het HCB gehalte toe met een factor 2. Dit kan verband houden met een bijdrage vanuit de Zuid-Willemsvaart (via kanaal Vessem-Roermond), maar dan zou een significant debiet vanuit dit kanaal op de Maas geloosd moeten worden. Andere mogelijke verklaring is een bijdrage vanuit de Roer.

Sas van Gent

Meetlocatie Sas van Gent (kanaal Gent-Terneuzen, op grens België) kent een uitzonderlijk hoog PAK-gehalte 30 mg/kg, waar andere meetlocaties

Noten

² De bijdrage van in de Hollandse IJssel uitgevoerde baggerwerkzaamheden is relatief beperkt, zie *De kwaliteit van water en zwevend stof in de Hollandsche IJssel (1993-2000)*, Zwolsman et al., RIZA, werkdocument 2004.088X.

onder de 13 mg/kg liggen. Op grond van onderzoek van de waterbodem³ lijkt het teerverwerkend bedrijf VFT⁴ (in de volksmond: het “teerkot”) net over de grens in Zelzate de meest waarschijnlijke bron te zijn.

Monding Westerschelde

Het verloop van het PAK-profiel in de Scheldemonding doet vermoeden dat er naast de input vanuit Schaar van Ouden Doel nog een tweede bron aanwezig is namelijk de stroming in de Noordzee ter hoogte van de Zeeuws-Vlaamse kust. Zie verder paragraaf 4.2.2 en 4.3.2.

Stroomgebied Overijsselse Vecht

De waarde en het gedrag van de PAK-concentraties in dit gebied doen vermoeden dat er sprake is van een (historische) bron. Zie verder paragraaf 3.5.

Locatie omgeving Ruhrgebied

Op basis van de manier waarop de PAK- en PCB gehalten in de Rijn (meetpunten Lobith, Kampen en Puttershoek) samenhangen met het debiet komt het beeld naar voren van een bron van deze stoffen net ten noorden van het Ruhrgebied in Duitsland. Zie verder Hoofdstuk 8.

2.4 Vrachten stroomopwaarts in Rijn en Maas

Voor de Rijn en de Maas zijn meetgegevens beschikbaar via de ICBR resp. de ICBM. Metingen in de Rijn betreffen metingen in zwevend stof aan PAK, PCB en HCB, zie figuur 2.2. Metingen in de Maas zijn metingen totaal water van PAK's. Bijlage 3 geeft de betreffende waarden.

Rijn

De verdeling van de vrachten laat een verschillend beeld zien voor PAK's, PCB's en HCB. De PAK's nemen flink toe bij Koblenz, waar de Moezel samenstroomt met de Rijn. De helft van deze vracht bij Koblenz blijkt uit de Moezel afkomstig te zijn. Na Koblenz neemt de PAK-vracht nog met ongeveer de helft toe.

De vracht aan PCB's neemt juist sterk toe in het traject Koblenz-Lobith: ongeveer tweederde van de vracht bij Lobith is uit dit traject afkomstig.

Voor HCB lijken er twee bronnen aanwijsbaar: het traject tussen Zwitserse grens (Weil am Rhein) en Lauterbourg (halverwege Weil en Koblenz; einde grensrivier Duitsland-Frankrijk) en het traject Koblenz-Lobith. Opvallend is dat de vracht HCB tussen Lauterbourg en Koblenz tot de helft terug loopt. Dit komt overeen met het sterk in stroomafwaartse richting afnemende gedrag van de HCB vracht in het Nederlandse deel van Rijn en Maas. De Moezel blijkt amper bij te dragen aan de vracht HCB in de Rijn bij Koblenz. In figuur 2.2 is een opvallende stijging in de HCB-vracht tussen meetlocatie Lobith en meetlocatie Bimmen te zien. De meetlocaties liggen tegenover elkaar op drie kilometer stroomlengte afstand van elkaar. Het is hoogst onwaarschijnlijk dat hier zich een grote bron van HCB bevindt. Waarschijnlijk is sprake van verschillen in analysemethode en/of van verschillen linkeroever/rechtoever.

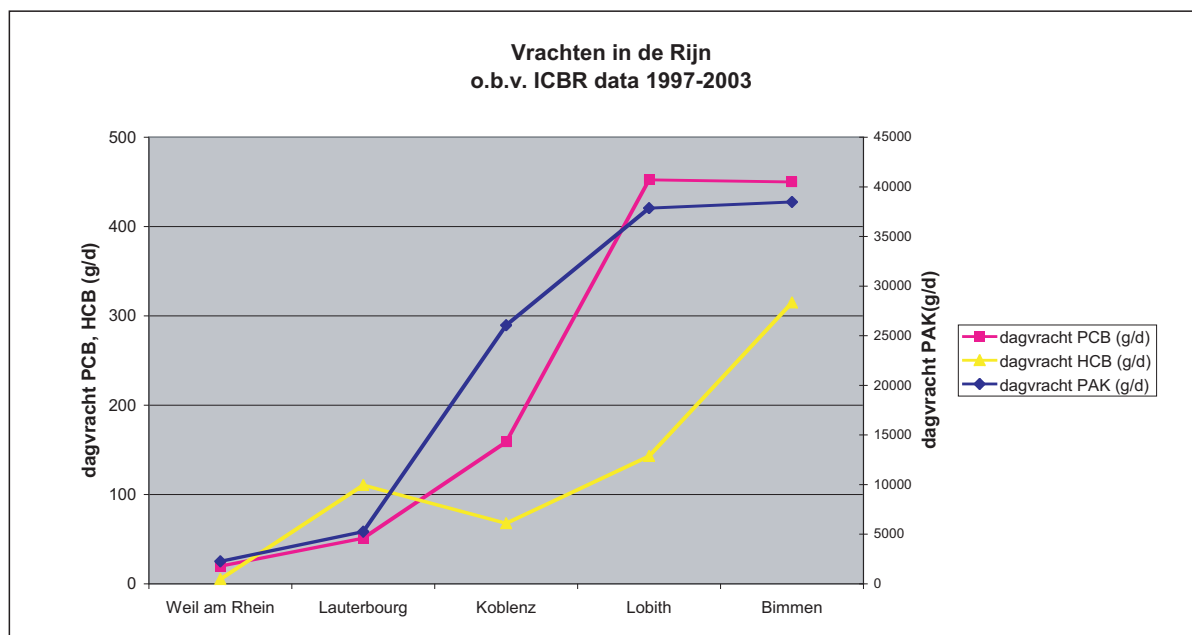
Noten

3 D 'Sedimentkwaliteit Kanaal van Terneuzen naar Gent', J.J. Reynders en E. Turkstra, DBW/RIZA nota 87.043, september 1987.

4 In 1885 opgericht als Burt, Boulton & Haywood (creosoteerinrichting voor spoorbielen. Later uitgebreid tot koolteerraffinaderij (o.a. productie creosoot en benzeen). Later overgegaan in VFT Belgium (sinds 1972 onderdeel Rütgers groep).

.....
Figuur 2.2

Verloop van de aan zwevend stof gebonden vrachten van som 11-PAK, som 7-PCB's en HCB in het Duitse deel van de Rijn.
Ligging meetlocaties: Weil am Rhein: grens Zwitserland-Duitsland bij Basel; Lauterbourg: meest stroomafwaartse punt op grens Frankrijk-Duitsland; Koblenz: na samenvoeging met Moezel.



Hoewel de vrachten PAK's en PCB's gelijk zijn in Lobith en Bimmen, zijn de gemiddelde gehalten en concentraties in Lobith duidelijk hoger dan in Bimmen (zie tabel B 2.1). Dit is mogelijk omdat hoge PAK- en PCB gehalten in Lobith samengaan met lage debieten, zie figuur 8.2.

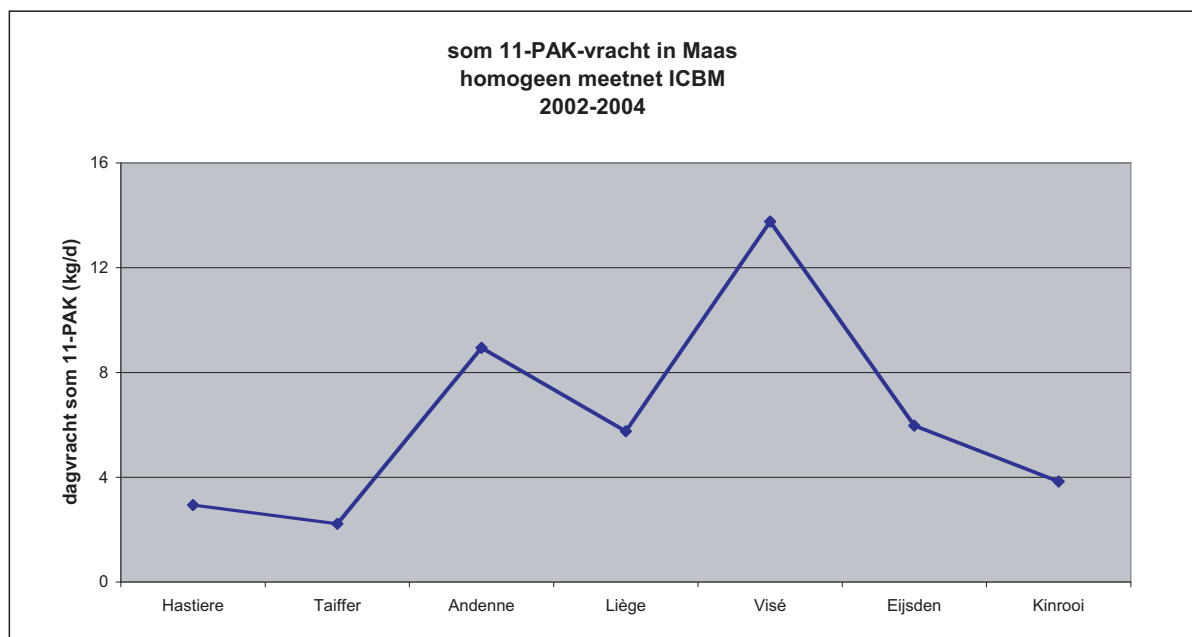
Maas

Het homogene meetnet voor de Maas rapporteert PAK-concentraties in totaal water. De hieruit afgeleide vrachten in de Maas zijn weergegeven in figuur 2.3. Op twee plaatsen neemt de vracht aanzienlijk toe: in meetlocatie Andenne (eerste meetlocatie na samenvloeiing met de Sambre (afkomstig uit gebied rondom Charleroi) en in meetlocatie Visé (grens België-Nederland, eerste meetlocatie stroomafwaarts Luik).

De PAK-vracht neemt af tussen Andenne en Liège (dat stroomopwaarts van Luik ligt) en tussen Visé, Eijsden en Kinrooi (locatie einde Grensmaas). Blijkbaar kan de PAK-vracht ook in het Belgische gedeelte van de Maas afnemen, conform het gedrag in het Nederlandse deel van Maas en Rijn. De afname tussen Visé en Eijsden is opvallend omdat beide locaties slechts drie kilometer van elkaar verwijderd zijn. Tussen beide locaties bevindt zich een stuw, waarvoor sedimentatie kan optreden.

Figuur 2.3

Vracht aan som 11-PAK in de Maas. Ligging meetlocaties: Hastière: grens Frankrijk-België; Taiffer: vóór samenstroming met Sambre; Andenne: na samenstroming met Sambre; Liège: stroomopwaarts van Luik; Visé: grens België-Nederland; Kinrooi: einde Grensmaas. De waarden voor Eijsden en Kinrooi zijn minder betrouwbaar vanwege het grote aantal metingen onder de detectielimiet.



3 Trends

3.1 Resultaten analyse

Voorzover er door de spreiding in meetwaarden trends zijn waar te nemen zijn deze voor de PAK's allemaal dalend (op meetlocatie IJmuiden na) en zijn ze van de orde 1,5 tot 3 % daling per jaar. Voor de PCB's worden dalende trends waargenomen in de kustzone (tot 4% daling per jaar). Daar staat tegenover dat er ook stijgende trends (tot 5% per jaar) zijn waargenomen in een aantal zoetwaterlocaties. Voor HCB zijn dalende trends waargenomen tot 7% per jaar.

In een aantal meetlocaties worden plotselinge veranderingen waargenomen die verklaard worden door menselijk ingrijpen. Dit kan licht werpen op kwaliteitsverbeterende watersysteeminterventies.

3.2 Langjarig gedrag BaA en PCB153

Door de fluctuaties in gehalten en concentraties is het moeilijk om statistisch significante trends vast te stellen. Door de lagere relatieve mate van spreiding is het vaststellen van trends in gehalten nog het meest succesvol. Voor zover er zich geen trends in concentratie zwevend stof voordoen, vertalen de trends in gehalte zich 1 op 1 in trends in concentraties.

Hieronder worden statistisch significante trends in meetreeksen gegeven. Waar geen trends genoemd worden kunnen deze inderdaad afwezig zijn, maar ook kan het zijn dat het aantal meetwaarden te klein is ten opzichte van de omvang van de trend, waardoor het vereiste significantieniveau (95%) niet gehaald wordt. De trends zijn vastgesteld op basis van de individuele metingen. Er is dus niet gewerkt met jaargemiddelden.

Voor een beperkt aantal meetlocaties is een lange tijdreeks van metingen aanwezig (1988-2005) voor PAK's en PCB's. Een dergelijk lange reeks geeft de meeste kans op het vaststellen van trends.

Voor de stof benzo(a)anthraceen (BaA) is onderzocht of er trends in het gehalte aanwezig waren. Voor alle zes onderzochte meetlocaties was er een trend waarneembaar, die voor allen dalend was, op meetlocatie IJmuiden na. Hier bleek een sterk stijgende trend waarneembaar (zie verder par. 3.5).

Tabel 3.1

Waargenomen trends in individuele meetwaarden voor het gehalte BaA. Alle trends zijn statistisch significant.

BaA 1988-2005	% verandering per jaar	+/- sd
IJmuiden	5,7%	1,2%
Lobith ponton	-1,6%	0,5%
Eijsden ponton	-1,6%	0,4%
Haringvlietsluis	-1,7%	0,4%
Maassluis	-1,8%	0,3%
Schaar van Ouden Doel	-2,9%	0,3%

Voor 9 meetlocaties is er een lange meetreeks voor PCB-waarden voorhanden (1988-2004). Voor PCB-153 is onderzocht of er significante trends waren. Dit bleek voor 4 meetlocaties het geval. Voor Dantziggat, Bocht van Watum en Vrouwezand (resp. Waddenzee, Dollard, en IJsselmeer) was de trend negatief, voor Schaar van Ouden Doel was er een positieve trend.

Tabel 3.2

Meetlocaties met een significante trend in de individuele meetwaarden voor het gehalte PCB-153. Voor locaties Lobith, Eijsden, IJmuiden Maassluis en Haringvlietsluis bleken de trends niet statistisch significant te zijn.

PCB-153 1988-2004	% verandering per jaar	+/- sd
Schaar van Ouden Doel	1,5%	0,4%
Vrouwezand	-2,2%	0,8%
Dantziggat	-3,1%	0,4%
Bocht van Watum	-3,3%	0,2%

3.3 Kortere reeksen: PAK, PCB, HCB

Vanaf 1993 zijn er constante meetreeksen voor 36 meetlocaties beschikbaar. Hieronder worden de meetlocaties genoemd met een significante trend in som 11-PAK-, som 7-PCB- en HCB-gehalten.

Tabel 3.3

Significante trends in individuele meetwaarden van gehalte som 11-PAK.

som 11-PAK 1992-2004	% verandering per jaar	+/- sd
IJmuiden (kilomter 2)	16,8%	6,4%
Puttershoek	-1,3%	0,5%
Bocht van Watum	-1,4%	0,5%
Eijsden ponton	-1,5%	0,5%
Schaar van Ouden Doel	-1,7%	0,3%
Vlissingen boei SSVH	-1,7%	0,5%
Terneuzen boei 20	-1,8%	0,6%
Haringvlietsluis	-2,1%	0,5%
Wolderwijd midden*	-2,8%	1,0%
Noordwijk 2 km uit de kust	-3,1%	1,2%
Doove Balg west	-3,3%	1,2%
Vrouwezand	-3,4%	1,1%
Veluwemeer midden*	-4,1%	1,0%
Nederweert	-4,2%	0,6%
Sas van Gent	-4,3%	1,4%
Gouda voorhaven	-4,7%	0,5%
Genemuiden	-4,9%	1,1%

* trend is onzeker vanwege verlaging detectielimiet in de loop van de jaren

Opvallend is dat alle significante trends negatief zijn (typisch tussen 1,5 en 3 % per jaar, behalve voor specifieke situaties Genemuiden, Gouda, Nederweert, Sas van Gent, zie paragraaf 3.4), op meetlocatie IJmuiden na. In vergelijking met tabel 3.1 geeft meetlocatie Lobith geen significante trend te zien. Dit heeft waarschijnlijk te maken met de verhoogde waarden uit zomer 2003, die voor som 11-PAK geprononceerder zijn dan voor BaA.

Tabel 3.4

Meetlocaties met een significante trend in de individuele meetwaarden van som 7-PCB's.

som 7-PCB's 1993-2004	% verandering per jaar	+/- sd
Markermeer midden	8,7%	3,8%
Amsterdam	6,0%	1,5%
Kampen	5,0%	0,1%
IJmuiden	3,8%	1,3%
Nieuwegein	2,8%	1,1%
Bovensluis	2,0%	0,9%
Schaar van Ouden Doel	2,0%	0,4%
Maassluis	1,4%	0,6%
Terneuzen boei 20	-2,5%	0,8%
Dantziggat	-2,7%	0,5%
Vlissingen boei SSVH	-3,1%	0,6%
Doove Balg west	-3,5%	1,4%
Bocht van Watum	-4,0%	0,5%
Gouda voorhaven	-4,1%	1,0%
Noordwijk 10 km uit de kust	-4,7%	1,6%

Het beeld qua trends is voor de PCB's een stuk gedifferentieerder dan voor de PAK's. Er zijn zowel meetlocaties met negatieve als met positieve trends. Negatieve trends lijken zich vooral in de kustzone voor te doen (Terneuzen, Vlissingen, Noordwijk 10 km, Doove, Dantziggat, Bocht van Watum). Het gedrag in Gouda voorhaven wordt in par. 3.4 beschreven.

Van de positieve trends in PCB gehalten zijn die in Amsterdam en IJmuiden te verklaren uit een in de loop van de tijd afnemende bijdrage in het Noordzeekanaal van water uit het IJmeer (zie 'Onderzoek trends in Noordzeekanaal'). Wat de reden is voor de overige positieve trends is onduidelijk. Wel is opvallend dat het allemaal zoetwaterlocaties betreffen.

Tabel 3.5

Meetlocaties met een significante trend in de individuele meetwaarden van HCB gehalten.

HCB 1993-2004	% verandering per jaar	+/- sd
IJmuiden	7,3%	2,6%
Amsterdam	6,9%	2,4%
Puttershoek	-2,1%	0,9%
Brienenoord	-2,3%	1,1%
Terneuzen boei 20	-2,7%	1,2%
Keizersveer	-3,6%	1,2%
Noordwijk 2 km uit de kust	-3,6%	4,7%
Vlissingen boei SSVH	-4,6%	1,3%
Noordwijk 10 km uit de kust	-5,3%	2,4%
Dantziggat	-5,3%	1,4%
Belfeld boven	-5,9%	1,6%
Bocht van Watum	-7,0%	1,0%

Voor HCB zijn alle gesignaleerde trends negatief, behalve die voor Amsterdam en IJmuiden, hetgeen conform de stijgende PCB gehalten te maken kan hebben met de in de loop van de tijd verminderde opmenging met schoon IJmeerwater.

3.4 Verleden en toekomst

Verleden

Het Basisdocument PAK's uit 1989 bevat een grafiek van jaargemiddelde concentratie PAK's in totaal water voor de periode 1975-1987 voor de locaties Eijsden en Lobith. Als de gegeven waarden vergeleken worden (zie figuur 3.1) met de waarden uit de onderzochte periode in deze studie, dan blijkt het moeilijk om op het oog voor de periode 1975-2004 een duidelijke trend vast te stellen: voor beide perioden vallen de jaargemiddelden binnen dezelfde, relatief grote spreiding. Omdat voor de periode 1975-1987 geen

informatie is over de standaardfout in de gemiddelden kan er helaas geen statistische analyse gedaan worden.

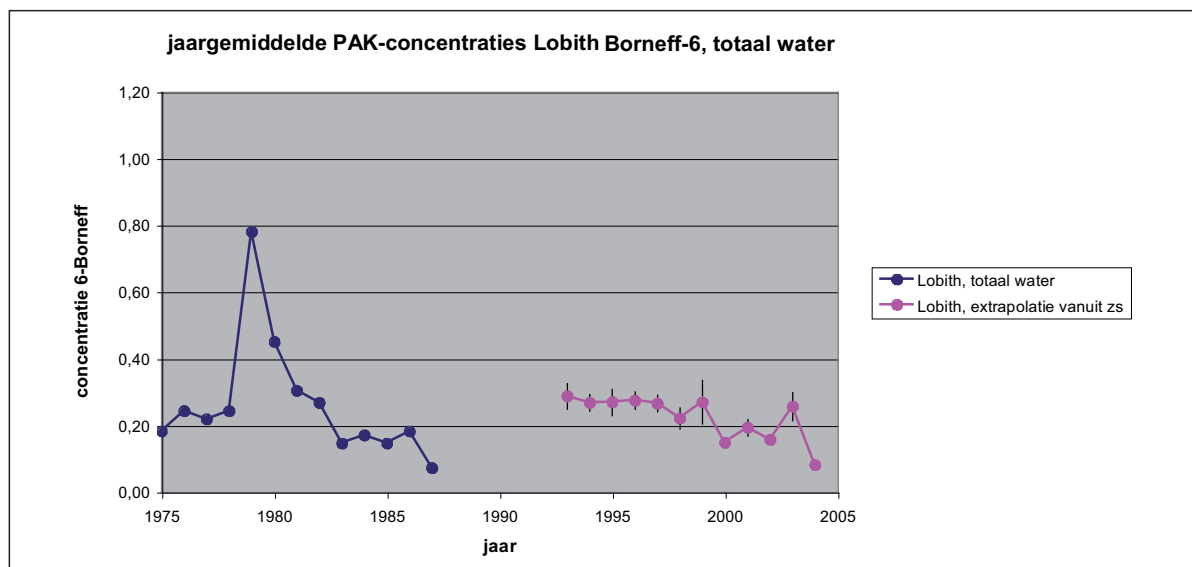
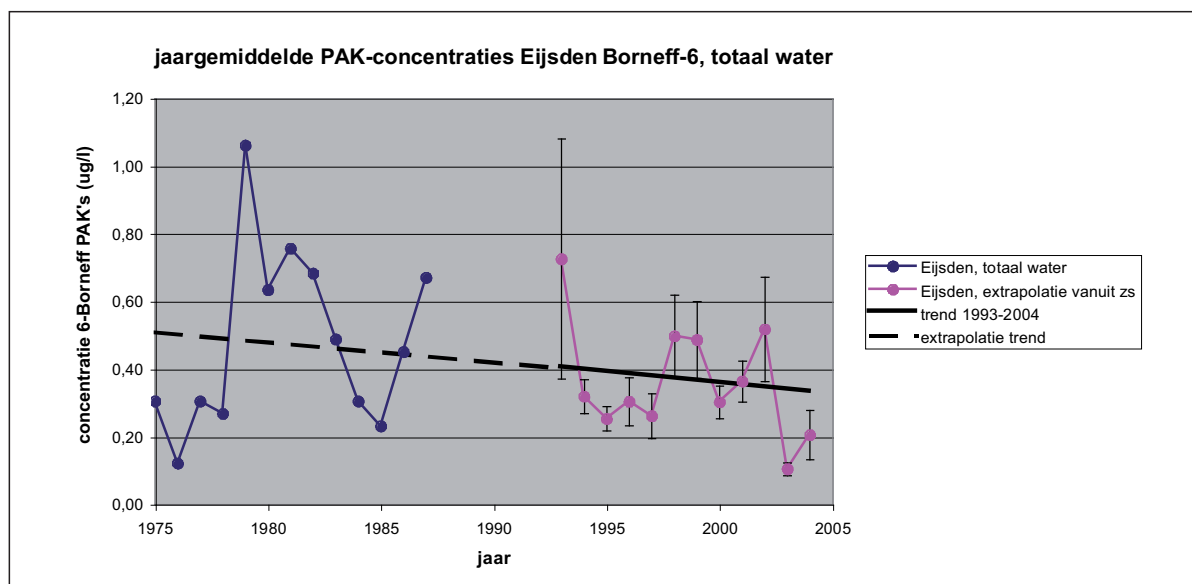
Wel is het zo dat de jaargemiddelden binnen de spreiding overeen komen met de gemiddelde trend zoals die in tabel 3.3 gegeven is voor de periode 1993-2004. Figuur 3.1a laat hiermee zien dat in Eijsden de periode 1975-1987 geen wezenlijk ander gedrag vertoont dan de trend uit de periode 1993-2004 (daling met 1,5% per jaar). Er lijkt dus geen sprake van een trendbreuk in de periode 1975-2004. Aangezien verondersteld mag worden dat in die periode vanwege de uitvoering van het opkomende milieubeleid de meest belangrijke PAK-bronnen sterk zijn gereduceerd, laat figuur 3.1 waarschijnlijk zien dat er sprake is van een aanzienlijk naijleffect.

Figuur 3.1

Vergelijking van jaargemiddelde concentraties totaal water uit deze studie met gegevens uit Basisdocument PAK's voor de periode 1975-1987. Waarden uit deze studie betreffen concentraties op basis van zwevend stof, gecorrigeerd voor gemiddelde verhouding concentratie totaal-waterconcentratie op basis van zwevend stof (zie hoofdstuk 6).

Boven: figuur 3.1a: Eijsden

Onder: figuur 3.1b: Lobith



Voor locatie Lobith is door het ontbreken van recente informatie over concentraties totaalwater, de verhouding tussen de concentraties in de twee perioden moeilijker vast te stellen. Indien voor Lobith hetzelfde aandeel van de opgeloste fractie wordt aangehouden als dat voor Eijsden, ontstaat het beeld dat er over de periode 1975-2004 geen wezenlijke verandering van de concentraties heeft plaats gevonden, zie figuur 3.1b.

Tabel 3.6

Factoren waarmee een bepaalde parameter zal veranderen als functie van een jaarlijks veranderpercentage en een bepaalde looptijd van de ontwikkeling.

	10 jaar	20 jaar	30 jaar	50 jaar	100 jaar
1,5 %/jaar	1,2	1,4	1,6	2,1	4,5
3 %/jaar	1,4	1,9	2,5	4,8	19
5 %/jaar	1,7	2,8	4,8	11	130

Toekomst

Hieronder wordt voorgerekend met welke factor de gehalten in de toekomst zullen veranderen als de waargenomen trends zich ongewijzigd voorzetten. Het resultaat kan gebruikt worden om een inschatting te maken hoe lang bepaalde problemen zich, bij een ongewijzigde aanpak, nog zullen voortzetten.

3.5 Bijzonder gedrag

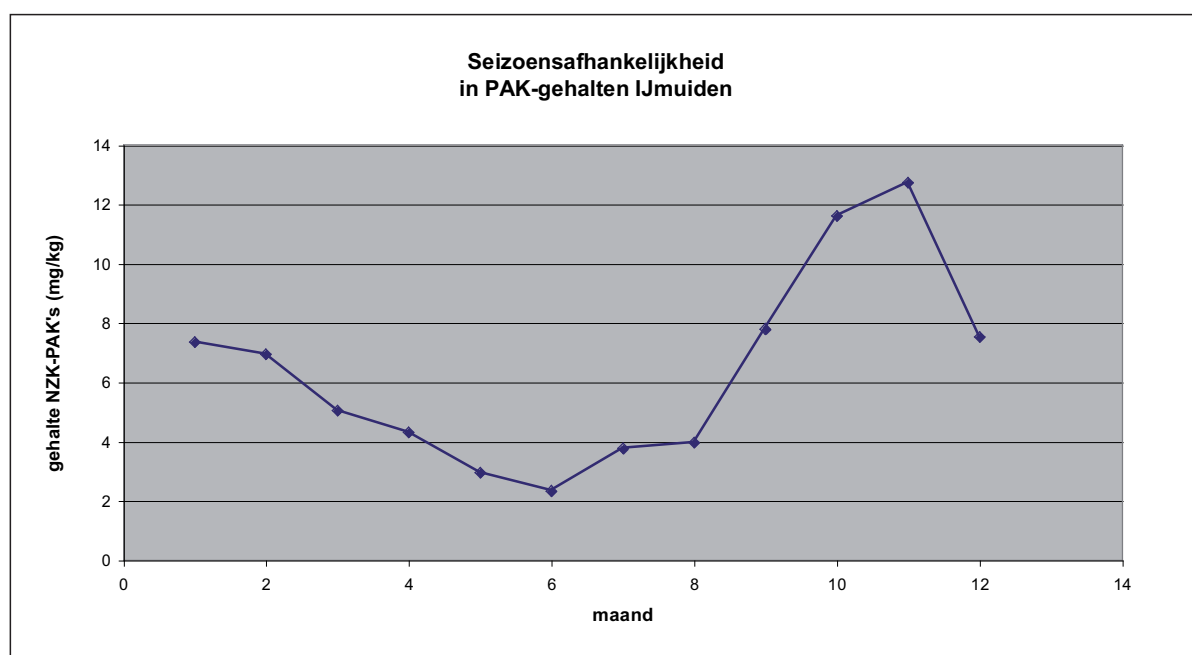
IJmuiden

Het PAK-gehalte in meetlocatie IJmuiden gedraagt zich in twee opzichten zeer opvallend anders dan in andere meetlocaties:

- Het PAK-gehalte kent een sterke schommeling van de meetwaarden over de seizoenen (zie figuur 3.2).
- In IJmuiden worden vanaf najaar 2004 sterk verhoogde PAK-gehalten aangetroffen (zie figuur 3.3). Deze worden toegeschreven aan een incident bij Kooksfabriek 2 van Corus op 10 september 2004. Hoofdstuk 5 gaat hier verder op in.

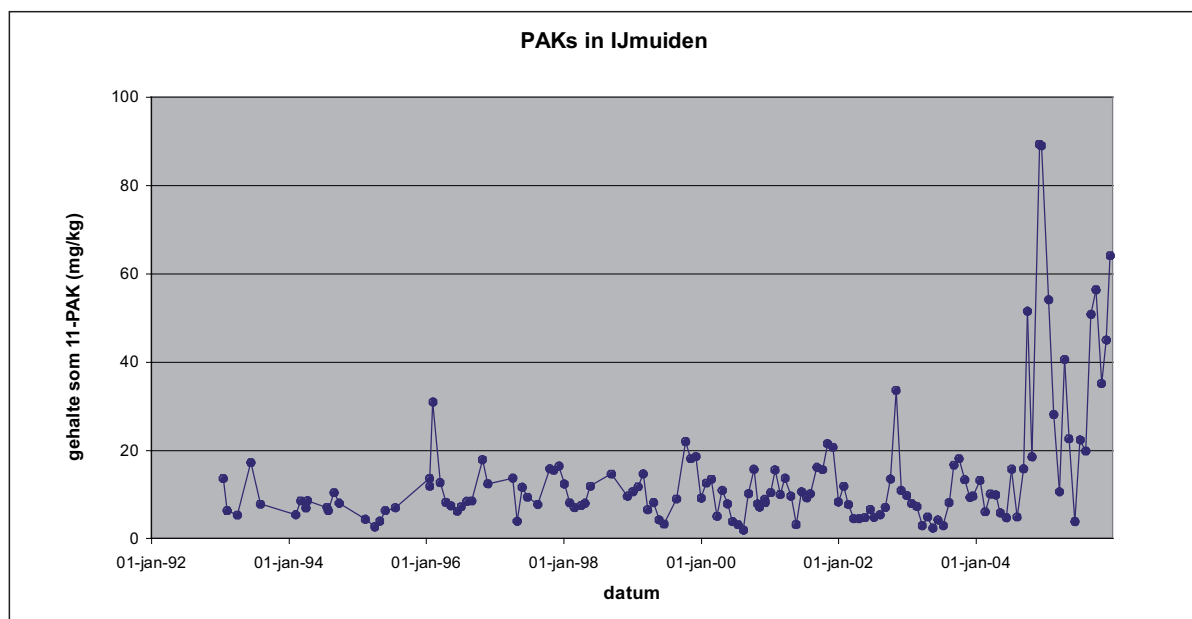
Figuur 3.2

Seizoensafhankelijkheid in gehalte som 11-PAK in IJmuiden. Het betreft het gedeelte van de PAK's dat in het Noordzeekanaal in het oppervlaktewater is terechtgekomen (zie par 5.2.1).



Figuur 3.3

Ontwikkeling van het gehalte som 11-PAK in IJmuiden.

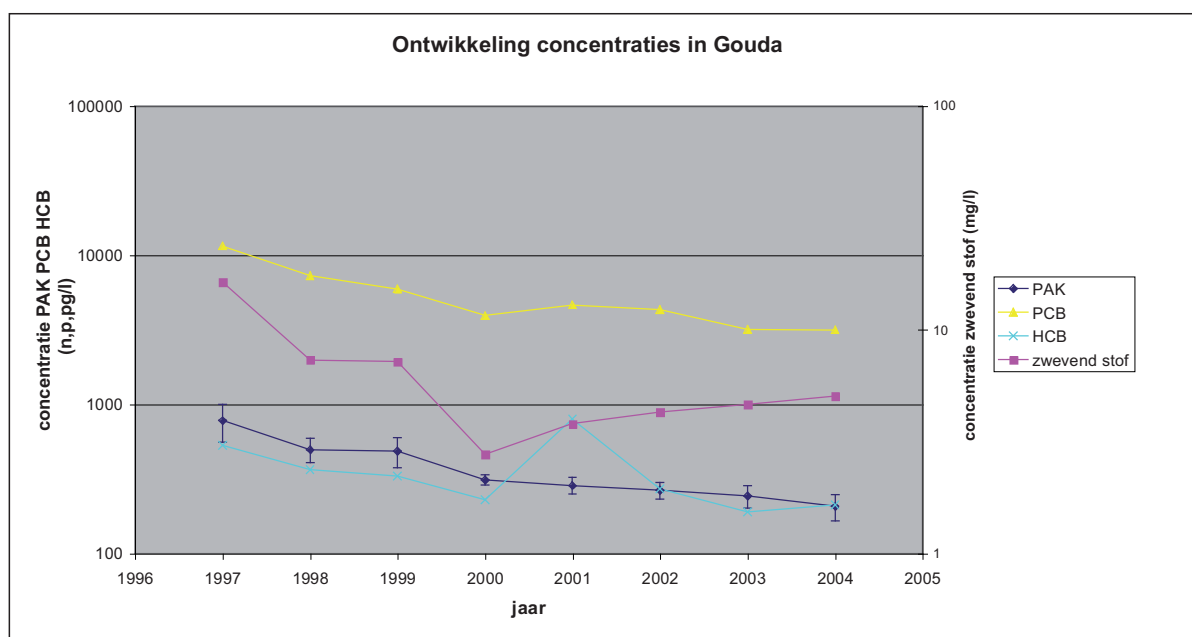


Gouda (Voorhaven, Hollandse IJssel)

Meetlocatie Gouda wordt bemonsterd vanaf 1997 en laat sindsdien dalende concentraties en gehalten PAK, PCB en HCB zien (zie figuur 3.4). Ook het zwevend stof gehalte verandert sterk in deze periode. In de Hollandse IJssel zijn er in 1997 baggerwerkzaamheden geweest in het bovenstroomse traject Moordrecht-Gouda⁵. Deze sanering lijkt een verbetering van de waterkwaliteit tot gevolg gehad te hebben.

Figuur 3.4

Ontwikkeling van concentraties PAK, PCB, HCB en zwevend stof te Gouda (Voorhaven, Hollandse IJssel). Let op de logaritmische concentratieschaal.



Noten

⁵ De kwaliteit van water en zwevend stof in de Hollandsche IJssel (1993-2000), Zwolsman et al., RIZA, werkdocument 2004.088X

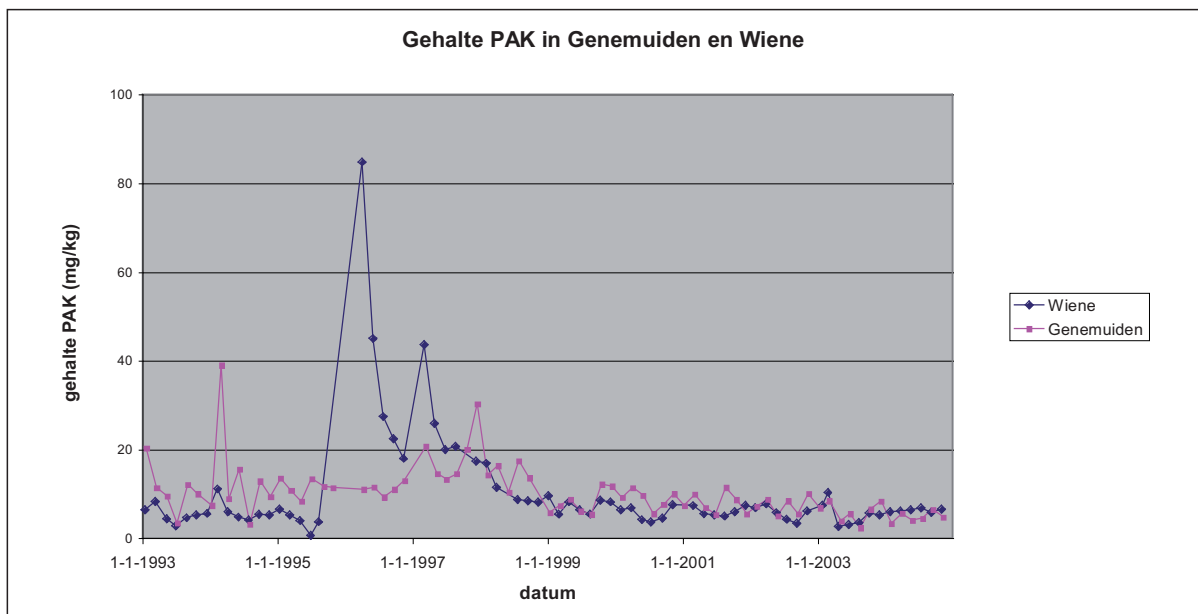
Wiene (Twentekanaal) en Genemuiden (Zwarte Water/Vecht)

In de meetlocaties Wiene en Genemuiden treden gelijktijdige veranderingen in de PAK-gehalten op (zie figuur 3.5). De twee meetlocaties zijn hydrologisch met elkaar verbonden omdat de regio Hengelo-Enschede zowel op het Twentekanaal afwatert als (via de Regge) op de Vecht, die uitmondt in het Zwarte Water bij Genemuiden. De verbondenheid tussen de meetlocaties is ook te zien in de overeenkomstige PAK- en PCB-profielen (zie figuur 4.2 en 4.5)

In Wiene treedt vanaf najaar 1995 een sterke piek op in de PAK-gehalten, die aanhoudt tot 1997, waarna een geleidelijke daling optreedt tot onder de waarden van voor het optreden van de piek. Meetlocatie Genemuiden laat vanaf 1998 eveneens de geleidelijke daling zien. Opvallend is dat HCB en PCB niet dit geprononceerde gedrag vertonen. Blijkbaar is er in het gebied een ingreep geweest die voornamelijk een PAK-bron betrof. Los van het gedrag in de tijd valt ook de relatief hoge concentraties PAK in de locaties op. Deze zijn hoger dan die in Lobith, hetgeen aangeeft dat de PAK-bron een significante omvang heeft.

Figuur 3.5

Ontwikkeling van som 11-PAK-gehalte in Wiene (Twentekanaal) en Genemuiden (Zwarte Water).



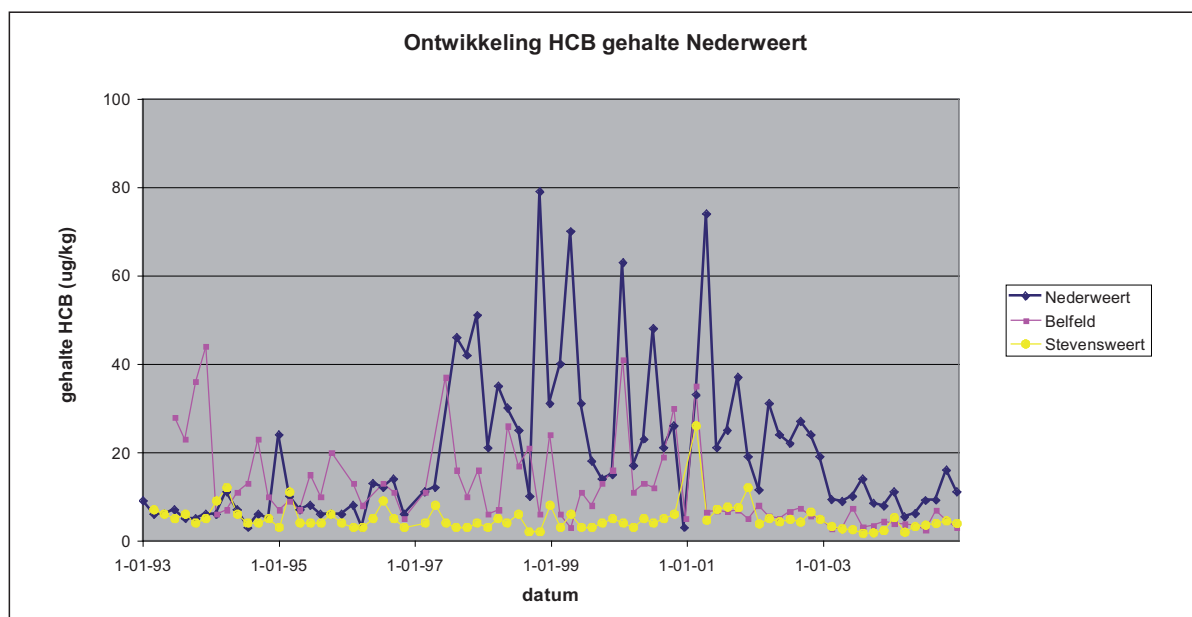
Nederweert (Zuid-Willemsvaart)

In Nederweert kent het HCB-gehalte in de periode 1997-2002 grote schommelingen in het gehalte (zie figuur 3.6). Blijkbaar vindt er in die periode een ingreep plaats in het gebied tussen de Maas bij Maastricht (inlaat Zuid-Willemsvaart) en Nederweert. Opvallend is dat in de periode van 1993 tot begin 2001 meetlocatie Belfeld een erg onrustig en hoog HCB gehalte kent, waarna het gehalte afneemt tot waarden die overeenkomen met waarden in het bovenstroomse Maas-metlocatie Stevensweert. Het gehalte PAK en PCB lijkt niet beïnvloed te worden.

In de onderhavige periode zijn er onderhoudsbaggerwerkzaamheden geweest in de Zuid-Willemsvaart, waarbij de specie onder andere in een diepe put in het kanaal Vessem-Nederweert (verbinding tussen Maas en Zuid-Willemsvaart) is gestort. Deze activiteiten kunnen de waargenomen sterke schommelingen in gehalte in Nederweert en Belfeld verklaren.

Figuur 3.6

Ontwikkeling van gehalte HCB in meetlocaties Nederweert (Zuid-Willemsvaart) en Stevensweert en Belfeld (Maas).



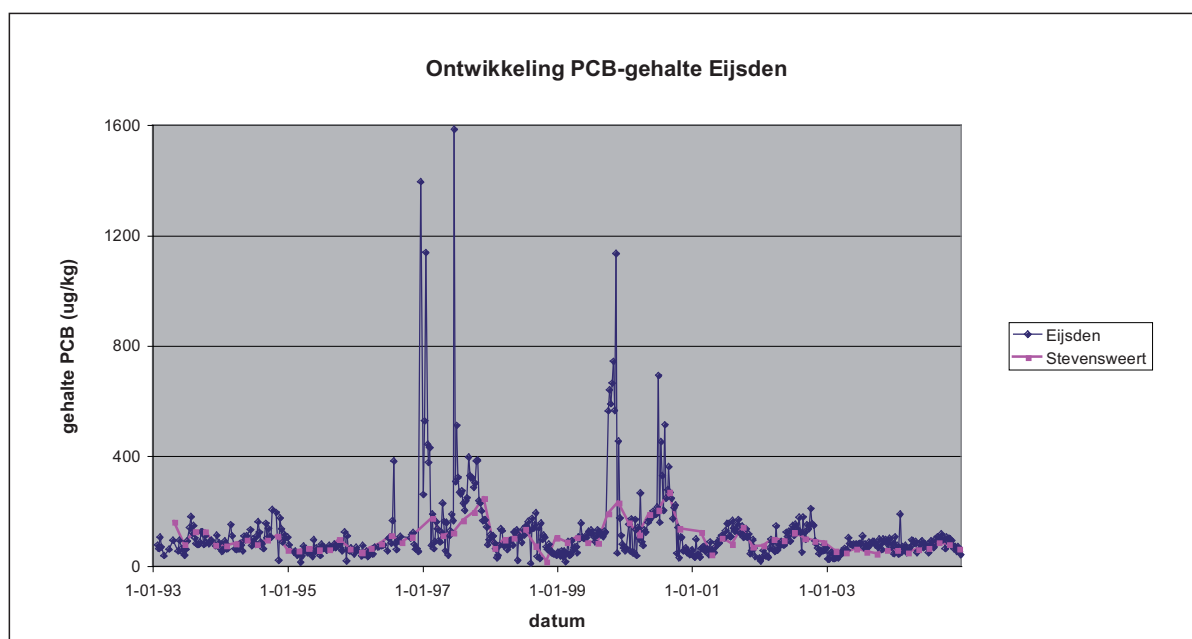
Eijsden

Meetlocatie Eijsden kent een aantal metingen met zeer hoge PCB-gehalten (zie figuur 3.7). In de periode 1996-2000 blijken er meerdere pieken opgetreden te zijn, die vaak bij een volgende meting (2 weken later) weer waren verdwenen. Vergelijking met het HCB gehalte in het benedenstroomse meetlocatie Stevensweert laat zien dat de pieken op die plaats niet meer optreden.

Hier zijn de gehalten afgevlakt tot geleidelijk verhoogde waarden. De pieken hebben dus een sterk plaatselijk karakter.

Figuur 3.7

Ontwikkeling van PCB-gehalten in Eijsden en Stevensweert.



4 Profielen

4.1 Resultaten analyse

De PAK-profielen lijken voor alle meetlocaties in de Nederlandse rijkswateren zeer sterk op elkaar. Voor de PCB profielen zijn de overeenkomsten minder sterk. De onderlinge verschillen in de profielen zijn weliswaar klein, maar wel statistisch significant.

In stroomafwaartse richting treden soms eenduidige veranderingen in de profielen op, met name voor de componenten met lagere log Kow (anthraceen, fenathreen, PCB-28, PCB-52).

Onderlinge vergelijking van de profielen geeft aan dat cokesproductie een plausibele verklaring is voor de herkomst van PAK's in de Nederlandse rijkswateren.

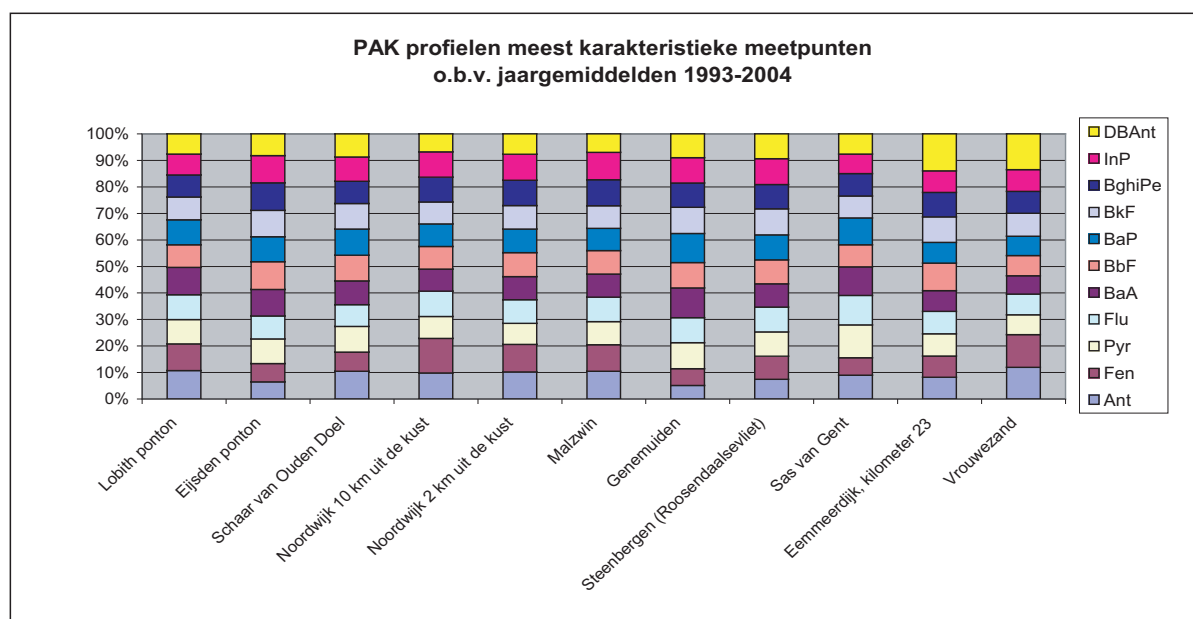
4.2 PAK-profielen

4.2.1 Onderlinge verschillen

Figuur 4.1 geeft een overzicht van de meest karakteristieke PAK-profielen. Het blijkt dat de profielen zeer sterk op elkaar lijken. De overeenkomst tussen profielen kan uitgedrukt worden als het inproduct tussen twee 11-dimensionale vectoren. Deze kan een waarde krijgen tussen 0 (geen overeenkomst) en 1 (volledige overeenkomst). Het blijkt dat de inproducten tussen de vectoren/profielen voor de meetlocaties en de vector/profiel van Lobith of Eijsden allen groter dan 0,97 zijn. Verschillen tussen profielen doen zich vooral voor bij anthraceen en fenathreen.

Figuur 4.1

PAK-profielen voor de meest karakteristieke meetlocaties in de rijkswateren. De PAK's zijn geordend in volgorde van log Kow (Ant laag, DBAnt hoog).



Deze zeer sterke mate van overeenkomst in profielen is opvallend omdat deze ook geldt voor hydrologisch geïsoleerde meetlocaties als Steenberg (Roosendaalse Vliet), Sas van Gent (Kanaal Gent-Terneuzen), Wiene/Genemuiden (Twentekanaal/Overijsselse Vecht/Zwarte Water) en het Natte Hart (Marker-, Eem-, Veluwemeer en Wolderwijd, bepaald voor periode 2000-2004).

4.2.2 Clustering van profielen

De overeenkomst van de profielen onderling is onderzocht door middel van clusteranalyse. Hierbij wordt een dendrogram gemaakt die de onderlinge verschillen en overeenkomsten tussen de profielen weergeeft.

Opvallend is dat het dendrogram de hydrologisch verbonden meetlocaties inderdaad met elkaar verbindt in clusters voor respectievelijk het Rijnstroomgebied, de Maas en de kust. Dit laat zien dat de kleine onderlinge verschillen tussen de profielen nog steeds betekenisvol zijn.

Verder valt op dat de meetlocaties Sas van Gent en IJmuiden, beiden beïnvloed door emissies van cokesproductie (in IJmuiden kan deze invloed direct zijn, in Sas van Gent indirect via de verwerking van koolteer), goed op elkaar lijken maar samen verschillen van de profielen in de andere meetlocaties. Hoge waarden voor pyreen en fluorantheen zijn de oorzaak hiervoor. Ondanks dit afwijkende gedrag van locaties IJmuiden en Sas van Gent is de overeenkomst met de profielen van andere locaties nog steeds goed te noemen: inproducten van 0,98 en hoger, hetgeen nog altijd binnen de range van inproductwaarden van alle locaties onderling valt. Het feit dat de twee profielen anders zijn, maar nog steeds zeer veel lijken op de overige profielen in rijkswateren, maakt het plausibel te veronderstellen dat alle meetlocaties direct of indirect dezelfde bron als herkomst hebben: cokesproductie.

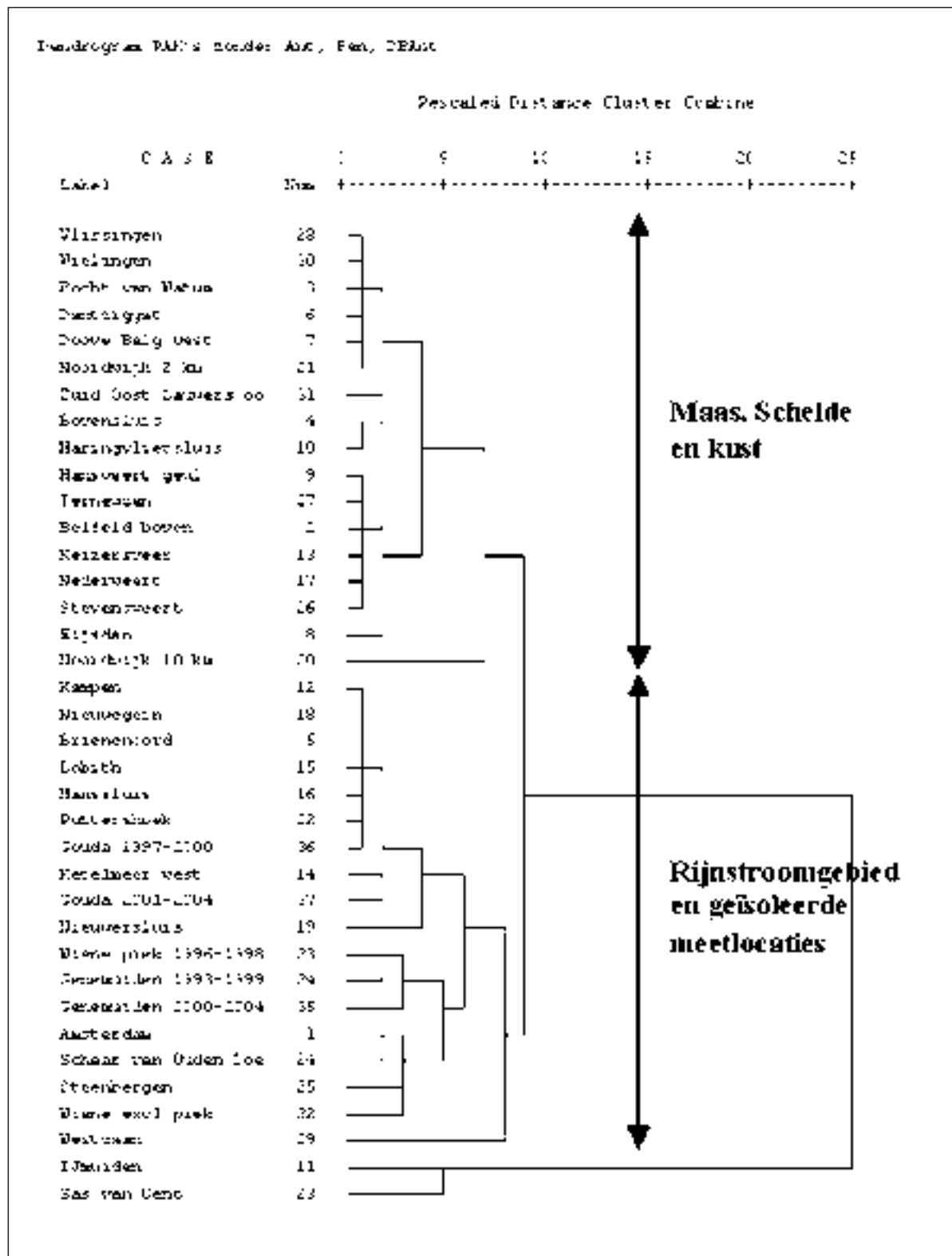
De meetlocaties in de Schelde kennen profielen die onderling nogal verschillen met Schaar van Ouden Doel (Schelde, grens met België) als een uiterste profiel en Vlissingen en Wielingen (Kust Zeeuws Vlaanderen) als een ander uiterste, met de locaties Hansweert en Terneuzen er tussen in.

Opvallend in figuur 4.2 is dat er geen verschillen zijn tussen de profielen voor de Zeeuwse Kust (Vlissingen, Wielingen) en profielen in Noordwijk 2 km uit de kust en Waddenzee (Doove Balg West, Dantziggat, Bocht van Watum). Blijkbaar is de invloed van Schelde, Maas en Rijn op de profielen in de kustzone vrij beperkt. Dit is opmerkelijk omdat verondersteld mag worden dat de drie rivieren een aanzienlijk vracht PAK's toevoegen aan de stroming langs de kust. Het lijkt erop dat er profielveranderingen plaatsvinden op de overgang van rivieren naar zee. Deze overgang is wellicht het duidelijkst waarneembaar in de Schelde door het veranderen van de profielen tussen Schaar van Ouden Doel en Vlissingen.

De profielen van de twee meetlocaties bij Noordwijk (2 en 10 km) uit de kust kennen verschillende PAK-profielen.

Figuur 4.2

Dendrogram voor clustering van PAK-profielen zonder Ant, Fen en DBAnt. De horizontale afstand die afgelegd moet worden om van een meetlocatie naar een ander te gaan is een maat voor het verschil in profiel tussen die meetlocaties. Meetlocaties uit het Natte Hart zijn weggelaten vanwege een te groot aantal metingen onder de detectielimiet.

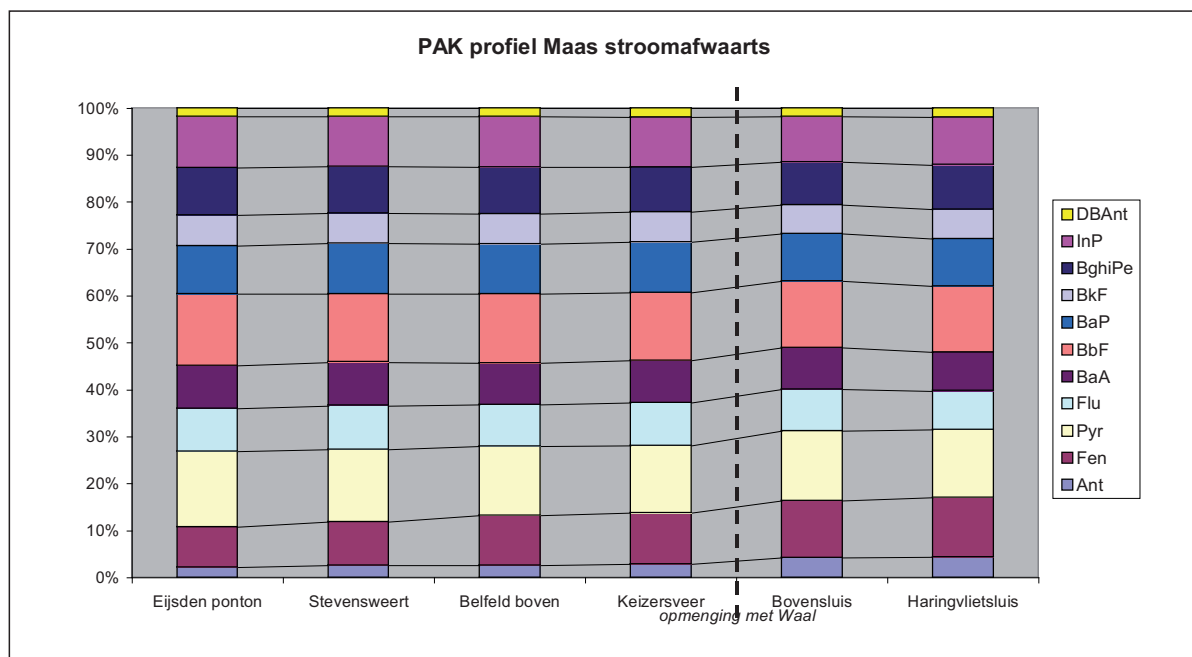


4.2.3 Profielveranderingen in stroomafwaartse richting

Als de Maas in stroomafwaartse richting gevolgd wordt blijkt het aandeel van anthraceen en fenathreen in het PAK-profiel toe te nemen. Dit gedrag kan ook waargenomen worden in de IJssel en enigszins in Rijn/Waal, en treedt ook op in sedimentatiegebieden als het Hollands Diep en het Ketelmeer. Gelijktijdig met de stijging van het aandeel Ant en Fen in Maas en IJssel neemt het aandeel pyreen af. Deze profielveranderingen kunnen indicatief zijn voor gedrag tijdens sedimentatie en/of voor het in stroomafwaartse richting bijmengen met andere PAK-profielen.

Figuur 4.3

PAK-profielen in de Maas in stroom-afwaartse richting. De PAK's zijn geordend in volgorde van log Kow.



4.2.4 Profielen Rijn en Maas stroomopwaarts

Rijn

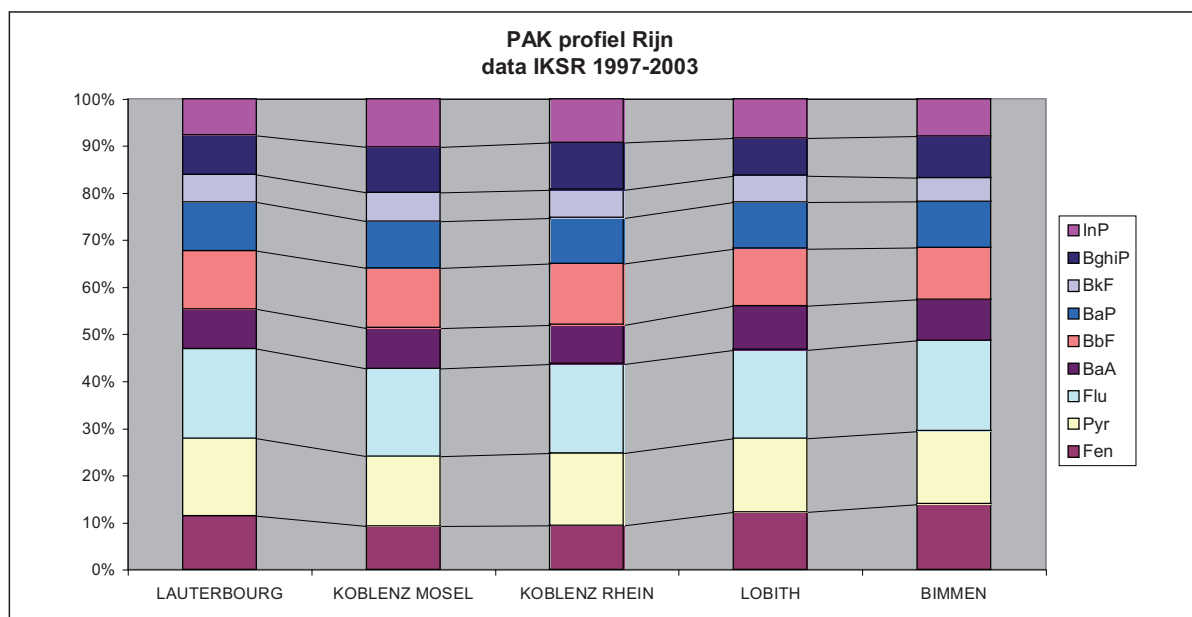
De IKSR data laten voor alle meetpunten behalve Weil am Rhein betrouwbare profielen zien, zie figuur 4.4. De onderlinge verschillen zijn, net als in de Nederlandse rijkswateren klein: inproducten bedragen 0,98 of meer. Wel valt op dat er verschillen zijn tussen Lobith en Bimmen.

Maas

De ICBM data laten voor alle meetpunten behalve voor Eijsden en Kinrooi betrouwbare profielen zien, zie figuur 4.5. De verschillen in profielen tussen de meetpunten zijn vooral aanwezig bij anthraceen, fenanthreen en fluoranthreen. De onderlinge inproducten bedragen 0,97 of hoger. Locatie Liège (stroomopwaarts van Luik) heeft een profiel dat nogal afwijkt van die in de andere meetpunten. Dit kan te maken hebben met het afnemen van de vracht in het voorgaande traject.

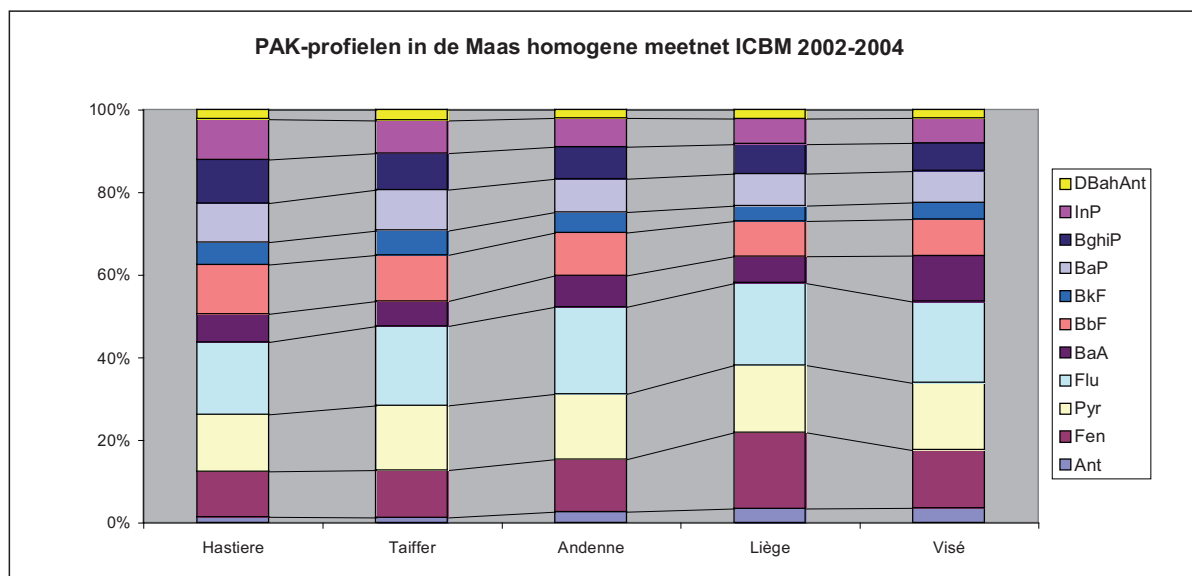
Figuur 4.4

PAK-profielen in zwevend stof in de Rijn op basis van data IKSR. Alleen componenten met weinig meetwaarden onder detectielimiet zijn weergegeven.



Figuur 4.5

PAK-profielen in de Maas op basis van data homogeen meetnet: metingen in totaal water.

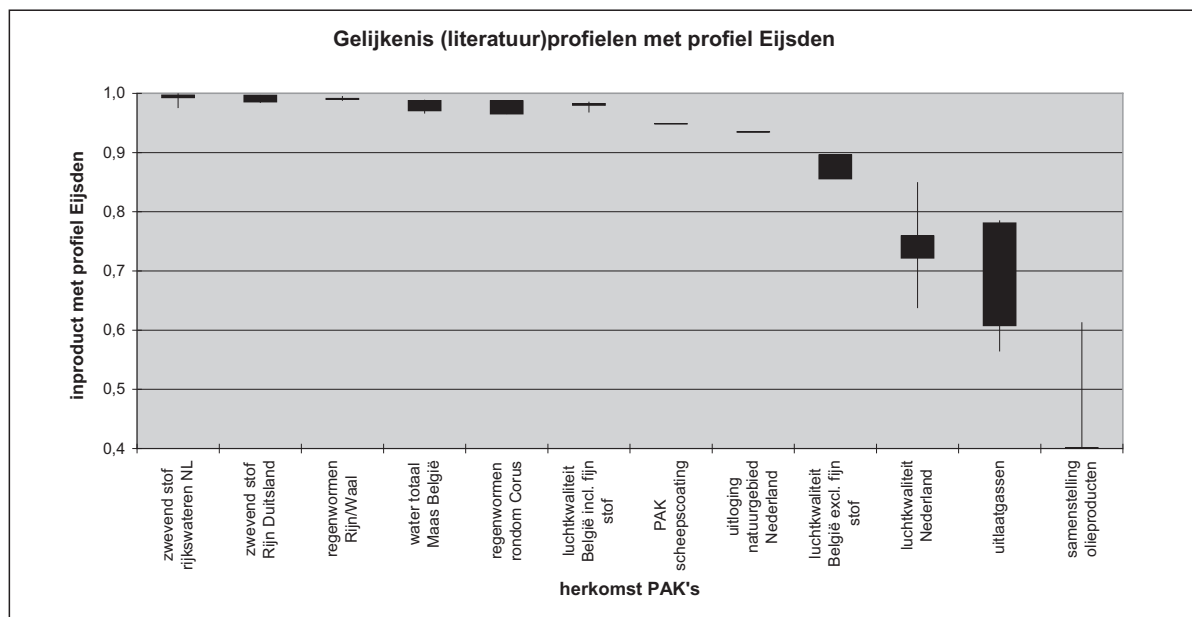


4.2.5 Vergelijking met literatuurprofielen

Om inzicht te krijgen in wat de herkomst van de PAK's in rijkswateren kan zijn, is een vergelijking gemaakt tussen de gevonden PAK-profielen en een aantal profielen die via internet gemakkelijk gevonden konden worden. Deze hebben betrekking op metingen in lucht, bodem, biota en producten. Een probleem bij een directe vergelijking is dat profielen in een andere matrix (lucht, weefsel, een product) niet zomaar vergeleken kunnen worden met profielen in water. Afhankelijk van de aard van de binding van de PAK's kunnen er significante, vaak log Kow-afhankelijke, verschillen ontstaan die de profielen volledig 'scheef' kunnen trekken. Daarnaast geldt dat een gelijkenis qua profiel een statistische overeenkomst betreft die nog

Figuur 4.6

Gelijkenis van profielen uit deze studie en literatuurprofielen met het profiel van zwevend stof in Eijsden, uitgedrukt als inproduct. In de boxplots wordt aangegeven minimum- en maximumwaarden en 25- en 75-percentielen.



geen oorzakelijk verband hoeft aan te geven. De resultaten van de vergelijking worden hier daarom alleen in kwalitatieve zin aangegeven.

De gelijkenis tussen een aantal profielen en het profiel van zwevend stof in Eijsden is als volgt (zie figuur 4.6):

- de verschillen tussen de profielen van Lobith en Eijsden (inproduct 0,99) zijn klein ten opzichte van de verschillen tussen de diverse literatuurprofielen (inproducten vanaf 0,4). Laagste inproduct van enige locatie in de rijkswateren met die van Eijsden is 0,975.
- de profielen van zwevend stof in de Rijn in Duitsland en totaalwater in de Maas in België lijken sterk op die van zwevend stof in Eijsden. Inproducten bedragen minstens 0,98 respectievelijk 0,96.
- van de onderzochte literatuurprofielen is er een goede overeenkomst (in product groter dan 0,95) met:
 - ◊ regenwormen rondom Corus en in de uiterwaarden van Rijn en Waal (inproducten vanaf 0,97);
 - ◊ metingen luchtkwaliteit uit Vlaanderen en Brussel (inproduct 0,96 en hoger). De metingen uit Vlaanderen betreffen diverse type locaties (landelijk, industrieel, verkeersinvloed) waarbij een bemonsteringsmethode gebruikt is waarin ook het fijne stof wordt meegenomen. Een bemonsteringsmethode met een kleinere bijdrage van fijn stof gaf profielen met aanzienlijk minder gelijkenis (inproduct vanaf 0,8).
 - ◊ het profiel uit Emissieregistratie voor een PAK-scheepscoating (inproduct 0,95);
- van de onderzochte literatuurprofielen is er een slechte gelijkenis (inproduct kleiner dan 0,85) met:
 - ◊ profielen uit Emissieregistratie voor uitlaatgassen, de samenstelling van diesel, benzine en stookolie, morsingen binnenvaart en luchtemissies van vliegvelden;
 - ◊ metingen luchtkwaliteit in Nederland (landelijk, industrieel, verkeersinvloed).

De overeenkomst tussen de profielen in regenwormen in de nabijheid van Corus en die in de uiterwaarden van Rijn en Waal is opvallend, en geeft een verdere onderbouwing aan het vermoeden dat er sprake is van één en hetzelfde type PAK-bron rondom IJmuiden als in het gehele Rijnstroomgebied.

4.3 PCB-profielen

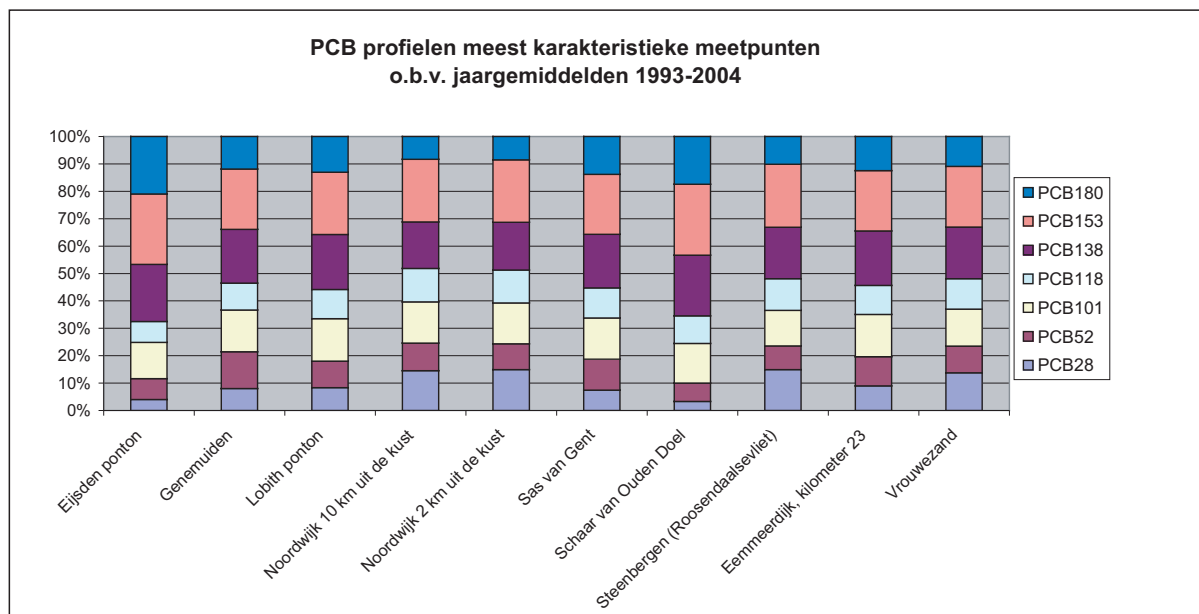
4.3.1 Onderlinge verschillen

Voor PCB's geldt in iets minder sterke mate het beeld dat reeds voor de PAK-profielen geschetst is. De overeenkomsten tussen de meetlocaties is goed te noemen, hoewel slechter dan voor de PAK's: waarden van inproducten vanaf 0,85. De verschillen doen zich vooral voor in de aandelen van PCB-28 en PCB-180.

Ook voor de PCB's geldt dat de profielen in hydrologisch geïsoleerde meetlocaties goed overeenkomen met die in geheel Nederland.

Figuur 4.7

PCB-profielen in de meest karakteristieke meetlocaties. PCB's zijn geordend in volgorde van log Kow.



4.3.2 Clustering van profielen

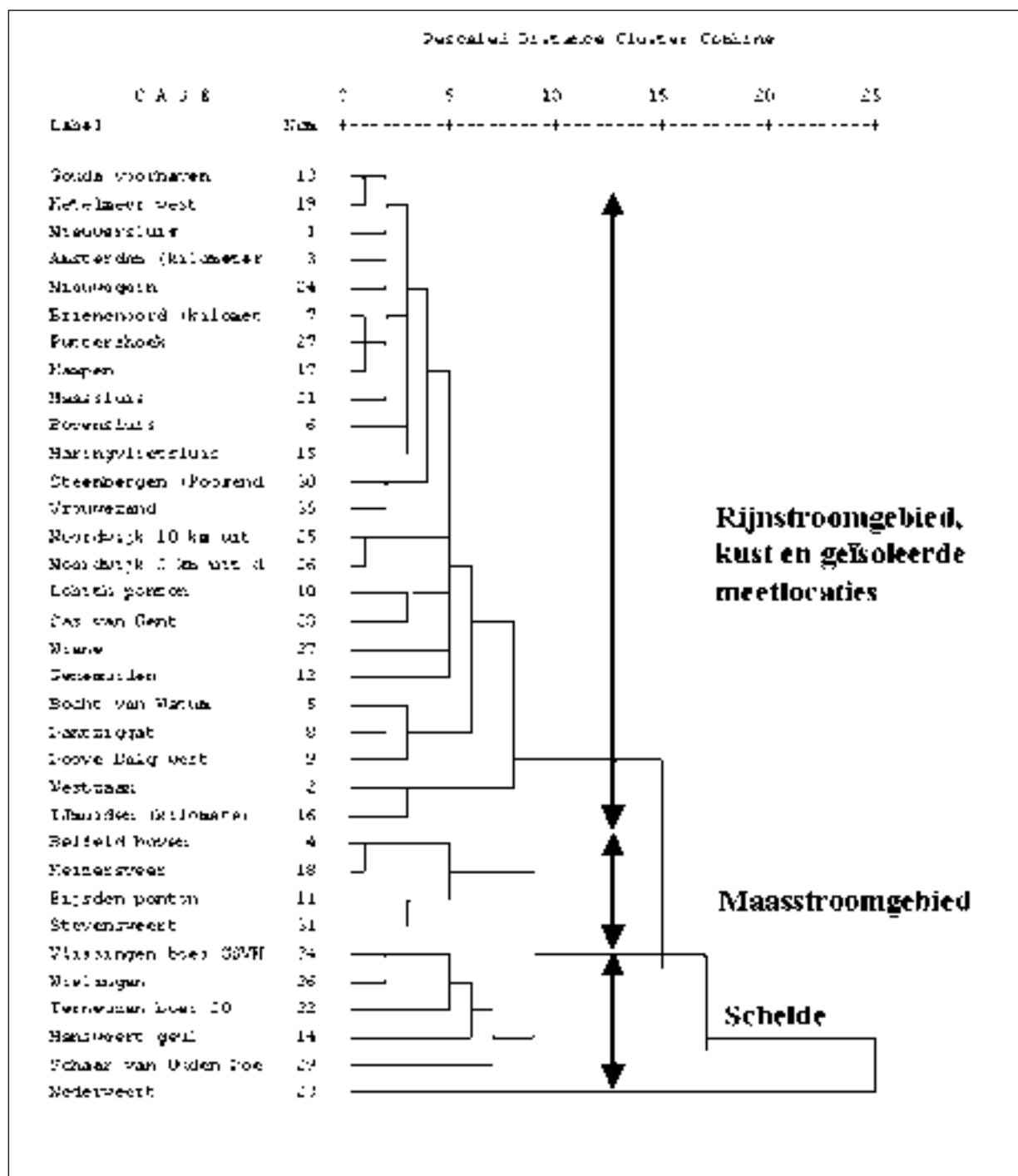
Het dendrogram voor de PCB-profielen laat een minder duidelijke clustering zien dan dat van de PAK-profielen. Wel zijn er clusters herkenbaar voor het Maas-, Schelde- en Rijnstroomgebied.

Opvallende verschillen met het dendrogram voor PAK-profielen zijn:

- IJmuiden en Sas van Gent 'horen' niet meer bij elkaar. IJmuiden past bij de overige meetlocaties in Rijn/Amsterdam-Rijnkanaal-Noordzeekanaal. Anders gezegd: waar er voor PAK's een overeenkomst qua bronnen is tussen de twee meetlocaties ((in)-directe emissies uit cokesindustrie), is die er voor PCB's niet;
- Nederweert kent het meest afwijkende PCB-profiel. Wellicht ligt hier een specifieke bron in het gebied aan ten grondslag.

-
- meetlocaties Bovensluis (Hollands Diep) en Haringvlietsluis horen nu bij Rijnstroomgebied, terwijl ze voor de PAK's bij het Maasstroomgebied horen. Dit heeft te maken met de relatief hoge PCB gehalten in de Rijn;
 - Schaar van Ouden Doel lijkt nu op de overige meetlocaties in de Schelde, terwijl het voor PAK's apart stond. Blijkbaar vinden er in de Schelde, in tegenstelling tot de situatie bij de PAK's, geen profielveranderingen plaats. Dit verschil in gedrag in de Westerschelde tussen de PCB's en de PAK's komt niet alleen tot uitdrukking in de profielen maar ook in het feit dat de PCB-concentraties veel sneller afnemen naar de Noordzee toe dan de PAK-concentraties (zie ook tabel B1.2): de PCB concentraties nemen tussen Schaar van Ouden Doel en Vlissingen af met een factor 8, de PAK-concentraties met een factor 4,5. Deze informatie is te combineren tot de veronderstelling dat er ten aanzien van PAK's twee bronnen in het gebied aanwezig zijn, namelijk input bij Schaar van Ouden Doel en de Noordzeestroming waarin deze input opgemengd wordt. Dit leidt tot veranderende PAK-profielen en een minder steile afname van PAK-concentraties in de loop van de Westerschelde. Voor PCB's lijkt er maar één bron aanwezig volgens deze redenering.
 - De twee meetlocaties bij Noordwijk (2 en 10 km uit de kust) lijken nu wel op elkaar, terwijl de PAK-profielen verschilden.
 - De profielen in Waddenzee en Zeeuwse Kust verschillen nu wel van elkaar. Voor PCB's zorgen Schelde, Maas en Rijn blijkbaar wel voor een significante beïnvloeding van het profiel in de Kustzone.

Figuur 4.8
Dendrogram van PCB-profiel gebaseerd op profielen voor alle PCB's.

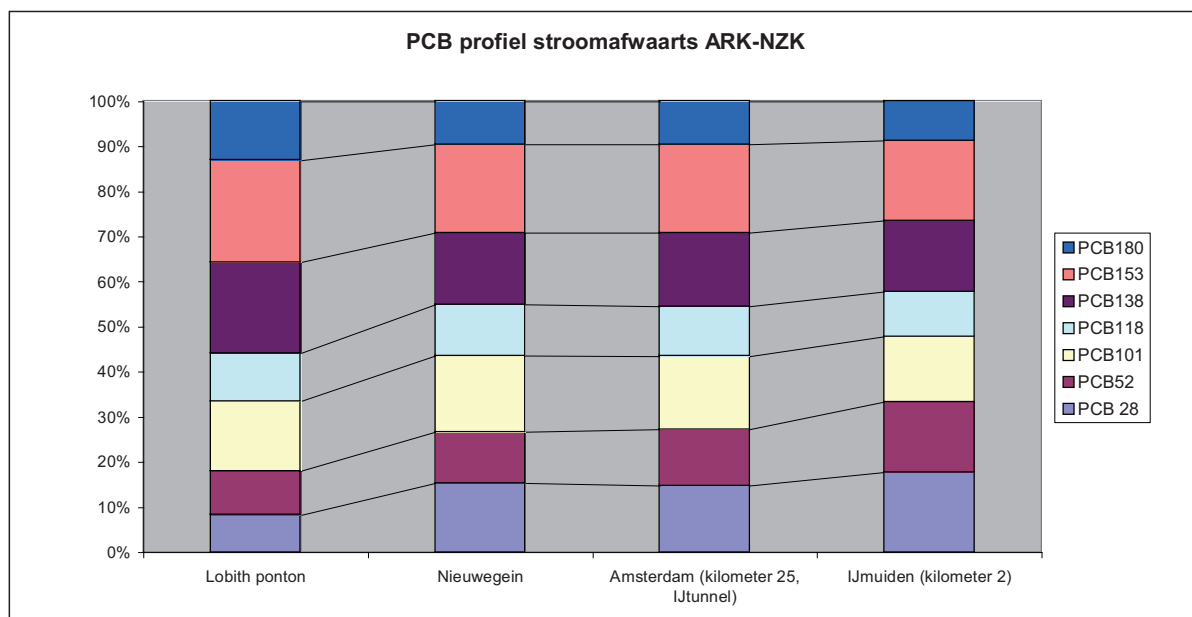


4.3.3 Profielen in stroomafwaartse richting

In vergelijking met de PAK-profielen laten de PCB's geen eenduidige ontwikkeling zien in stroomafwaartse richting in de Maas. Wel lijkt zo'n ontwikkeling in de IJssel waarneembaar, met een toename van de lagere PCB's. Een dergelijke ontwikkeling is ook geconstateerd voor het Amsterdam-Rijnkanaal-Noordzeekanaal.

Figuur 4.9

Ontwikkeling van PCB-profiel in stroomafwaartse richting in Amsterdam-Rijnkanaal/ Noordzeekanaal. De PCB's zijn geordend naar log Kow (PCB-28 laag, PCB-180 hoog).

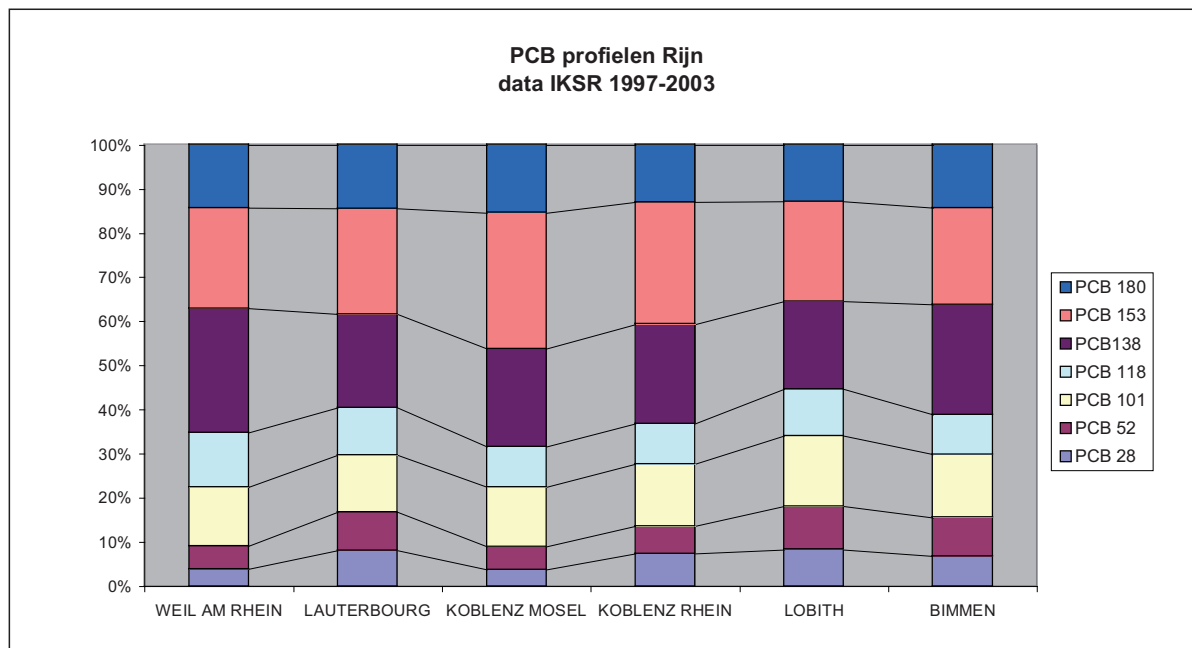


4.3.4 Profielen in Rijn stroomopwaarts

In IKSR-verband wordt ook de PCB-samenstelling van het zwevende stof bepaald. De profielen die hieruit volgen voor de Rijn in Duitsland geven een relatief kleinere onderlinge variatie te zien (inproducten van 0,97 of hoger) dan de profielen in de Nederlandse rijkswateren. Dit kan begrepen worden uit het feit dat het hier slechts één riviersysteem betreft. Ook voor de PCB's geldt dat het profiel van Lobith afwijkt van dat van Bimmen.

Figuur 4.10

Ontwikkeling van PCB-profiel in Rijn in Duitsland.



5 PAK-bron bij IJmuiden

5.1 Resultaten van de analyse

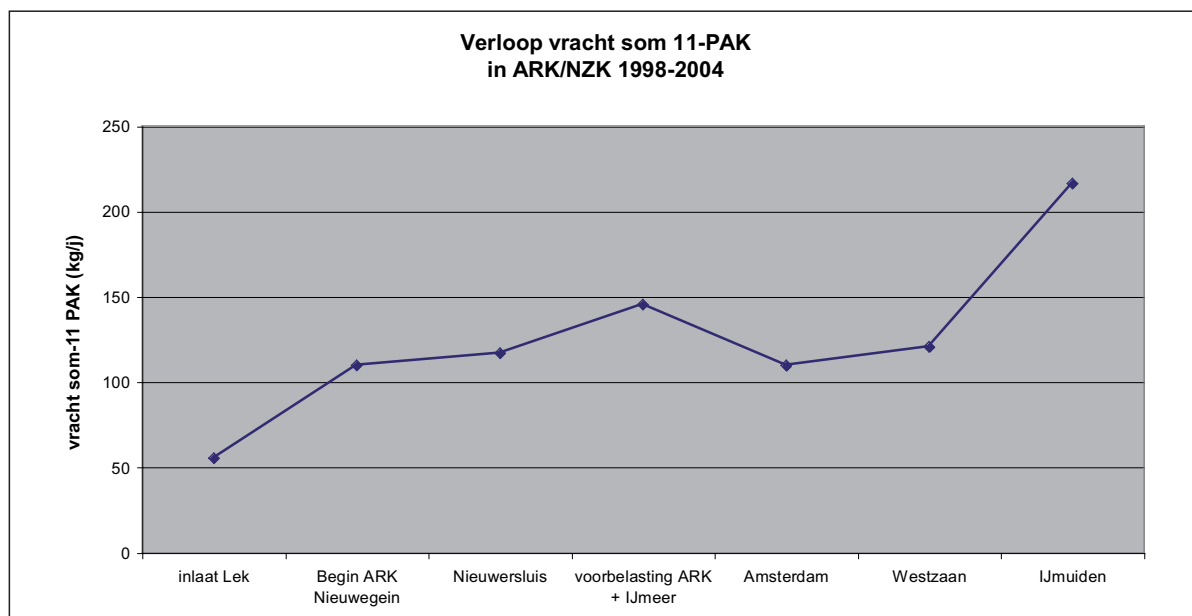
In meetlocatie IJmuiden doen zich verhoogde PAK-gehalten voor, die vrij recentelijk nog eens extra zijn toegenomen. Deze verhoging wordt toegeschreven aan afspoeling van in de directe omgeving neergeslagen emissies vanuit de cokesverwerking van Corus.

5.2 Analyse

In figuur 5.1 is het verloop van de PAK-vracht over het Amsterdam-Rijnkanaal (ARK)/Noordzeekanaal weergegeven. Te zien is hoe de vracht toeneemt op de overgang Lek-ARK bij Nieuwegein (door nalevering vanuit waterbodembodem Lekkanaal/ARK), door de bijdrage vanuit het IJmeer en nabij IJmuiden. Vlak voor meetlocatie Amsterdam op de overgang van ARK naar NZK neemt de diepgang toe en treedt er (netto-)sedimentatie op. Hierdoor neemt de PAK-vracht af tussen het begin van het Noordzeekanaal (=input ARK+IJmeer) en meetlocatie Amsterdam.

Figuur 5.1

Verloop van de aan zwevend stof gebonden vracht som 11-PAK in het Amsterdam-Rijnkanaal/Noordzee-kanaal. Meetlocatie Nieuwersluis ligt halverwege het ARK (benedenstrooms Utrecht) en meetlocatie Westzaan ligt halverwege het NZK.



De toename vlak voor meetlocatie IJmuiden is opvallend en kan niet verklaard worden door nalevering uit de waterbodembodem omdat zwevend stof gehalten ter plekke alleen maar afnemen, en omdat door de grotere diepte (tot 16 meter) en de zoute onderlaag weinig uitwisseling met de bodem verondersteld wordt voor het Noordzeekanaal. Bovendien treedt de stijging bij IJmuiden niet op voor PCB's (zie figuur 2.1). De enige PAK-bron van een

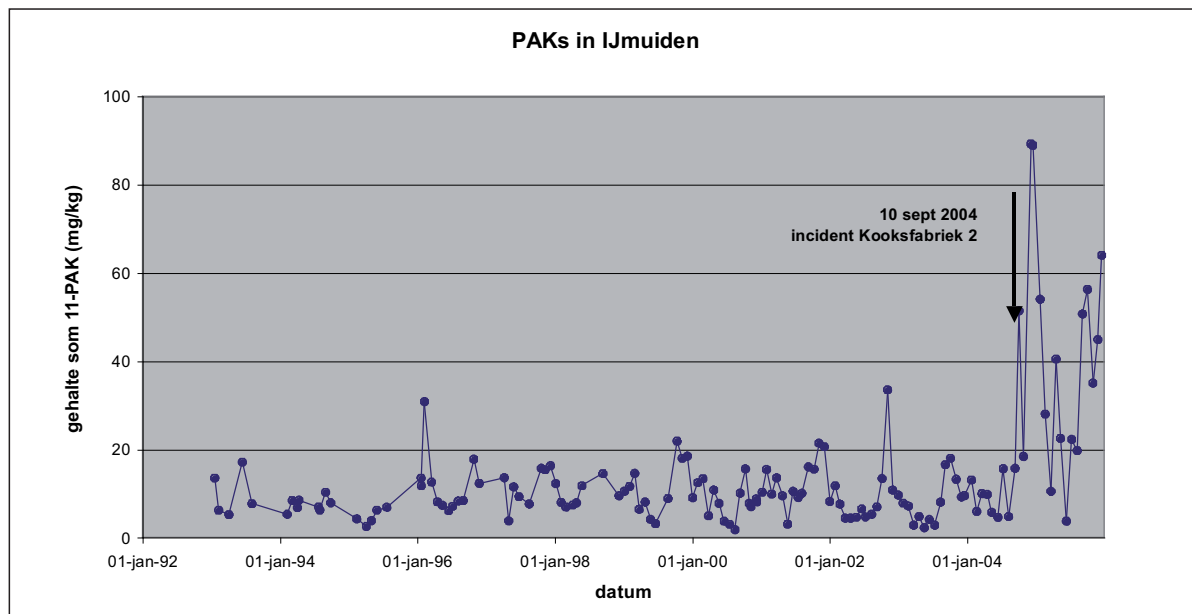
significante omvang in de buurt zijn de cokesfabrieken van Corus. Hieronder wordt onderzocht of er een invloed is van Corus en hoe die beïnvloeding zou kunnen verlopen.

5.2.1 Incident 10 september 2004

Op 10 september 2004 treedt er een incident op in Kooksfabriek 2 waarbij volgens Corus kolenstof in de verbrandingskamers terecht kwam en dientengevolge stofontwikkeling optrad (zie Bijlage 3). Vanaf deze datum zijn de in IJmuiden gemeten PAK-gehalten sterk verhoogd ($\pm$ factor 4, zie figuur 5.2).

Figuur 5.2

Het gehalte som 11-PAK's te IJmuiden in de periode 1993-2005.



Het verloop van het gehalte over de 18 metingen na het incident doen vermoeden dat de gehalten bij IJmuiden nog vele jaren verhoogd zullen blijven.

5.2.2 Profielveranderingen

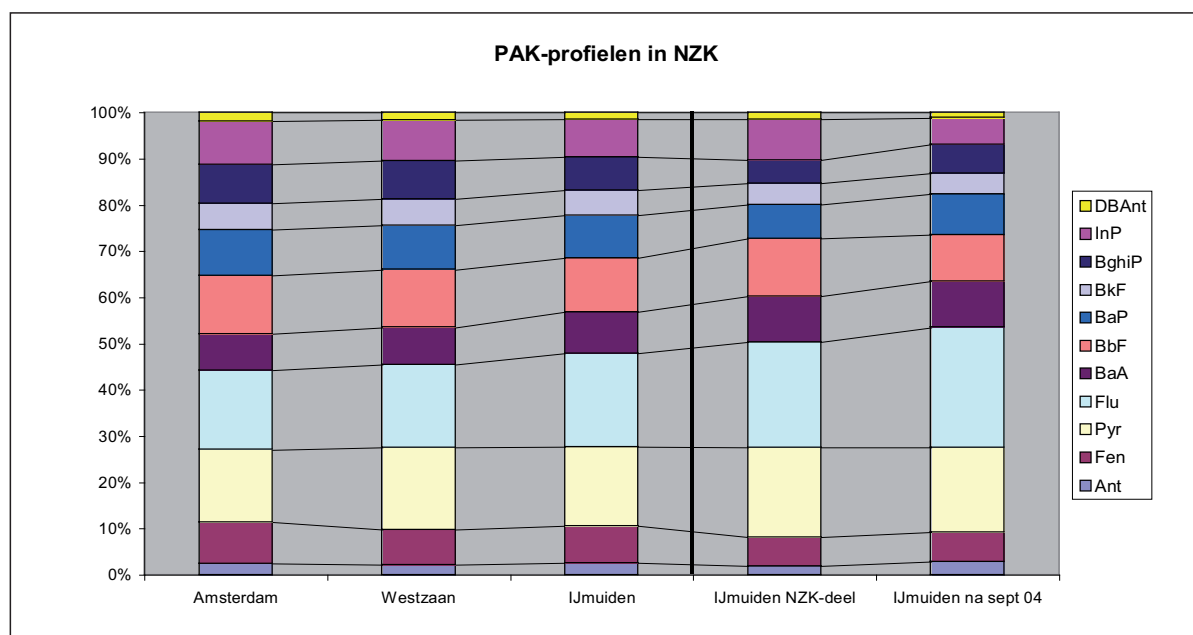
In de loop van het Noordzeekanaal, gaande van meetlocatie Amsterdam (km 25) via Westzaan (km 13) naar IJmuiden (km 2) doet er zich een geleidelijke ontwikkeling voor in het PAK-profiel, zie figuur 5.3. Deze ontwikkeling duidt op de bijdrage van een nieuwe PAK-bron met een eigen profiel. De verschillen in de profielen tussen IJmuiden en Amsterdam zijn significant en zijn het grootst voor fluorantheen en benzo(a)anthraceen (15% toename van het aandeel in som-11 PAK-gehalte), maar leiden nog altijd tot een zeer goede waarde van het inproduct (0,992) tussen profiel IJmuiden en profiel Amsterdam. De overeenkomst tussen de profielen is dus nog steeds goed te noemen. De veranderingen in profiel ondersteunen het beeld van een bron in het Noordzeekanaal in de omgeving van meetpunt IJmuiden.

De PAK-gehalten in IJmuiden zijn in figuur 5.3 ook weergegeven voor twee bijzondere situaties. De eerste betreft een correctie voor de PAK-bijdrage vanuit de voorbelasting (m.n. ARK). Deze correctie vindt plaats aan de hand van het gemeten som-7 PCB-gehalte en de gemiddelde verhouding tussen deze parameter en de PAK-gehalten in meetlocatie Nieuwersluis in

het ARK. Door de bijdrage vanuit het ARK van de gemeten waarden af te trekken wordt het profiel van de bron in het Noordzeekanaalgebied beter benaderd. Dit wordt het NZK-deel van het profiel genoemd. Figuur 5.3 laat zien dat de ontwikkeling in het aandeel Flu en BaA in de loop van het Noordzeekanaal inderdaad sterker is in het NZK-gedeelte van de PAK-gehalten in IJmuiden. Dit geeft een verdere bevestiging van het beeld van een op zich zelf staande bron rondom meetpunt IJmuiden.

Figuur 5.3

PAK-profielen in het Noordzeekanaal voor de periode jan 1993-sept 2004.



Ook is het profiel bepaald voor de 18 beschikbare metingen tussen het incident in september 2004 en december 2005. Dit profiel is nog sterker geprononceerd ten aanzien van het aandeel Flu en BaA. Dit ondersteunt de veronderstelling dat Corus de bron vormt van de toename van PAK-gehalten in de loop van het Noordzeekanaal.

Een verdere bevestiging van deze veronderstelling komt uit de grote gelijkenis (inproductwaarde 0,9998) van het PAK-profiel van zwevend stof te IJmuiden en dat van regenwormen in de onmiddellijke nabijheid van het Corus-terrein. De beïnvloeding van deze wormen vanuit Corus is duidelijk vanwege de sterk verhoogde PAK-waarden in de wormen (van Brummelen, 1995, *'Distribution and ecotoxicity of PAHs in forest soil'*).

5.2.3 Seizoensafhankelijkheid

De PAK-gehalten laten een sterke toename zien in de maanden september en oktober, waarna tot de maand juni een geleidelijke daling intreedt. De verhouding van het maandgemiddelde gehalte voor oktober en juni bedraagt ruim een factor vijf. Deze geprononceerde en vrij specifieke vorm van seizoensafhankelijkheid moet zicht kunnen geven op de achterliggende bron.

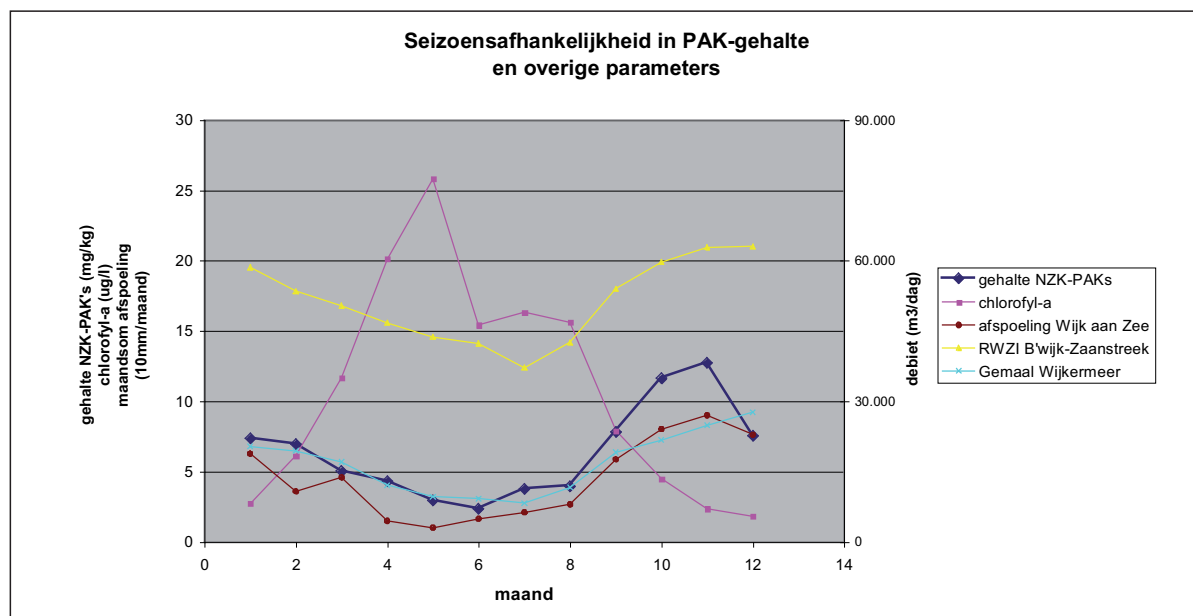
Er is gezocht naar overeenkomstige seizoenspatronen in de beschikbare meetdata van waterkwaliteitsdata voor meetpunt IJmuiden meteorologische gegevens en data voor de uitslagdebieten van poldergemalen en RWZI's op het Noordzeekanaal. Voor een aantal parameters werd inderdaad een overeenkomst gevonden. De vraag daarbij is dan in hoeverre sprake is van

een toevallige samenloop van meetwaarden in de tijd, of dat er sprake is van mogelijke oorzaak-gevolg relaties.

Omdat in het Noordzeekanaal zowel het afvoerdebiet als het zwevend stof gehalte vrij constant zijn in de loop van de tijd komt de seizoensafhankelijkheid in het gehalte net zo tot uitdrukking in een seizoensafhankelijkheid van de vracht PAK's in het watersysteem. Voor het onderzoek hieronder worden uitsluitend de PAK-gehalten betrokken.

Figuur 5.4

Seizoensafhankelijkheid in PAK-gehalten (NZK-deel) en een aantal parameters met vergelijkbare seizoensafhankelijkheid (correlatie met maandgemiddelden groter dan 0,8). De parameter 'afspoeling Wijk aan Zee' simuleert de omvang van de afspoeling op basis van maandgemiddelden neerslag Wijk aan Zee $- 0,2 \cdot$ maandgemiddelde verdamping te Schiphol.



De seizoensafhankelijkheid van het NZK-gedeelte van de PAK-gehalten is vergeleken met dat van een aantal waterkwaliteitsparameters, en het seizoenspatroon van de op het Noordzeekanaal uitslaande gemalen en RWZI's. De correlatiecoëfficiënt van de maandgemiddelden met de maandgemiddelde PAK-waarden is bepaald, waarbij de waarde 0,8 is aangehouden als een grens voor de meest significante correlaties. Deze worden hieronder besproken.

Wat betreft de correlatie met waterkwaliteitsparameters bleken alleen die met de concentratie chlorofyl-a (maat voor aanwezigheid algen) significant te zijn (correlatiecoëfficiënt = -0,83). Er lijkt een omgekeerd verband aanwezig tussen de aanwezigheid van algen en de PAK-gehalten: zijn de algenconcentraties hoog, dan zijn de PAK-gehalten laag. Een beïnvloeding van de PAK-gehalten door algenconcentraties is in principe mogelijk omdat PAK's afgebroken kunnen worden door verschillende typen algen. Toch wordt hier geen oorzakelijk verband verondersteld. In de eerste plaats omdat afbraak door algen altijd specifiek is voor iedere PAK afzonderlijk en er geen profielverschillen worden geconstateerd tussen momenten van lage PAK-gehalten en momenten van hoge gehalten. In de tweede plaats blijkt er ook een duidelijk verschil in de vorm van de seizoensafhankelijkheid te zijn: waar de PAK-gehalten steil oplopen in het najaar, vindt dat bij de algenconcentraties plaats in het voorjaar. Het lijkt er dus op dat er sprake is van een in de tijd samenvallend, toevallig verband tussen aanwezigheid van algen en de PAK-gehalten.

Er zijn 31 uitslagpunten op het Noordzeekanaal bekend die opgenomen zijn in de Waterbalansdatabase zoals RWS Noord-Holland die bijhoudt.

Voor al deze punten is het maangemiddelde bepaald voor de periode 1998-2003 (beschikbare data) en gecorreleerd aan de PAK-gehalten. Voor 10 punten⁶ bleek de correlatiecoëfficiënt groter dan 0,8 te zijn. Opvallend is dat vrijwel al deze punten (op RWZI Velzen na) in het gebied ten noorden van het Noordzeekanaal liggen tussen Beverwijk en grofweg de Zaan. Blijkbaar is de seizoensafhankelijkheid van de uitslagdebieten onderling verschillend genoeg voor de gemalen en RWZI's rondom het Noordzeekanaal⁷, en komt de seizoensafhankelijkheid van het gebied tussen Beverwijk en de Zaan overeen met dat van de PAK-gehalten in het Noordzeekanaal. Hoewel sommige van de betreffende gemalen te klein zijn om zelf een significante invloed op de waterkwaliteit in het Noordzeekanaal te kunnen hebben, geeft dit resultaat wel aan dat er een verband is tussen de PAK-gehalten en specifiek dit gebied.

Figuur 5.4 geeft de seizoensafhankelijkheid voor RWZI Beverwijk-Zaanstreek Noord en gemaal Wijkerveer. Het gedrag voor beide uitslagpunten komt goed overeen met dat van de PAK-gehalten. Alleen in de maanden oktober en november zijn de debieten duidelijk lager dan op grond van het PAK-patroon verwacht zou kunnen worden. Omdat er met RWZI Beverwijk-Zaanstreek en gemaal Wijkerveer twee hydrologisch gezien zeer verschillende uitslagpunten een verband blijken te hebben met de PAK-gehalten in het Noordzeekanaal dringt zich de vraag op hoe oorzaak gevolg relaties liggen en wat als de bron van de PAK's gezien kan worden.

De overeenkomst tussen RWZI Beverwijk-Zaanstreek en gemaal Wijkerveer (en andere gemalen uit het gebied) is dat ze allebei een bijdrage uit afspoeling hebben. Om een inschatting te maken of afspoeling inderdaad een verklaring kan zijn voor het seizoenspatroon van de PAK-gehalten is een seizoenspatroon voor afspoeling gesimuleerd door het patroon van neerslag voor 12 rondom het NZK gelegen KNMI-neerslagstations te nemen en daar in een bepaalde verhouding een term voor verdamping vanaf te trekken. Afspoeling wordt immers sterk bepaald door neerslag, maar zal kleiner zijn op momenten van hoge verdamping (veel zonnestraling, hoge temperatuur). Op deze manier is inderdaad een afspoelingsterm te maken die zeer goed lijkt op het patroon van de PAK-gehalten: een sterke stijging in september-november gevolgd door een geleidelijke afname in de daaropvolgende maanden (zie figuur 5.4). De correlatie van dit gesimuleerde afspoelingpatroon is het grootst voor neerslagstation Wijk aan Zee en neemt, overeenkomstig het gedrag van de seizoensafhankelijkheid in de neerslag, af in landinwaartse richting.

Noten

6 RWZI's Beverwijk-Zaanstreek en Velsen en gemalen Noord-Spaarndammer, Nauerna, Overtoom, Wijkerveer, Buitenlanden, Aagtendijk, Westzanerpolder en Nauernasche polder.

7 In de door het KNMI gemeten neerslag doet zich inderdaad een variatie over het gebied rondom het Noordzeekanaal voor. Alle meetpunten binnen een afstand van 10 kilometer van het Noordzeekanaal (12 stuks) hebben zoals gebruikelijk een minimum in de neerslag in april en een maximum in oktober/november, maar de verhouding tussen maximum en minimum blijkt af te nemen in landinwaartse richting en is voor noordoek gelegen meetpunten groter dan voor zuidelijk gelegen meetpunten.

Alles overziende lijkt het er dus op dat de PAK-gehalten in het Noordzeekanaal verklaard kunnen worden uit afspoeling van oppervlakken in met name de omgeving van Wijk aan Zee. Gecombineerd met de geconstateerde relatie met het incident bij Corus lijken in de directe omgeving van Corus neergeslagen PAK's de uiteindelijke herkomst te zijn.

6 Vergelijking met totaal watermetingen PAK

6.1 Resultaten van de analyse

Voor een beperkt aantal locaties zijn PAK-metingen in totaal water vergeleken met metingen in zwevend stof. De gemeten concentraties op basis van totaal water zijn gemiddeld genomen gelijk aan of groter dan de concentraties op basis van zwevend stof (= gehalte in zwevend stof * concentratie zwevend stof). Concentraties op basis van het zwevend stof deel vormen daarmee een goed uitgangspunt voor toetsing aan de KRW normvoorstellen. Deze toetsing laat zien dat voor 33 van de 36 meetlocaties in de rijkswateren er sprake is van normoverschrijding voor som (BghiP+InP).

6.2 Totaal water metingen vergeleken met zwevend stof metingen

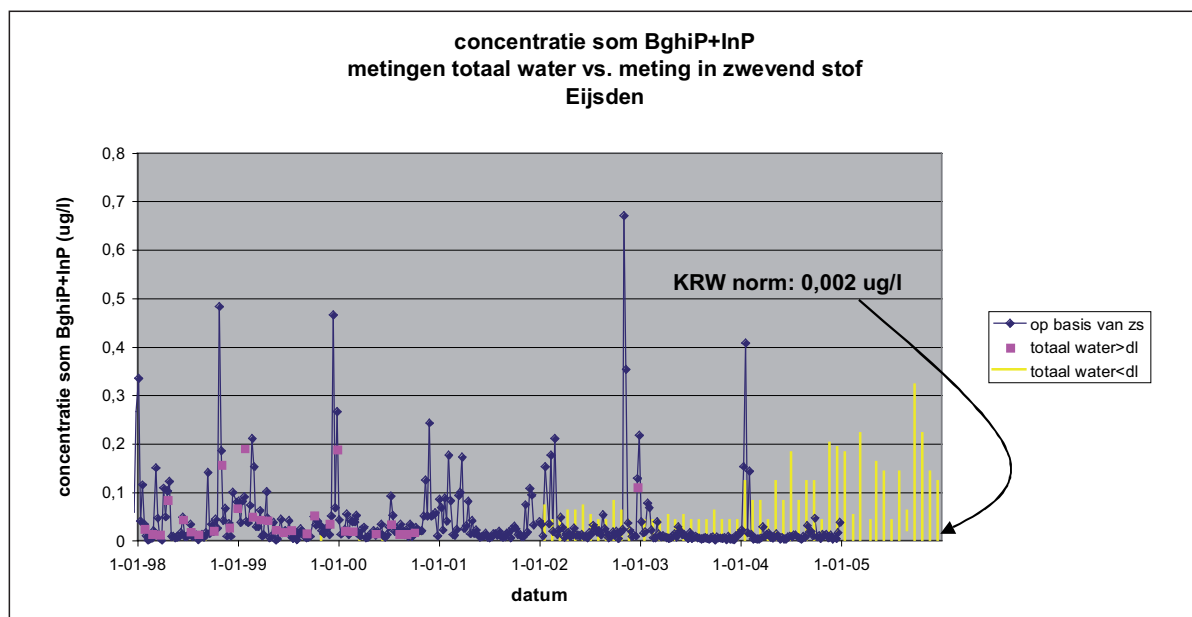
De KRW schrijft voor dat de waterkwaliteit ten aanzien van de genormeerde PAK's getoetst wordt aan de concentratie in totaal water. Daarom worden PAK metingen sinds kort alleen in totaal water verricht. Echter, omdat de detectielimieten voor deze analyses nogal hoog zijn, zeker ten opzichte van die van metingen in zwevend stof, ontstaat niet altijd een duidelijk beeld ten aanzien van de normvervulling. Voor twee PAK-normen (som BbF+BkF) en som(BghiP+InP) wordt hieronder bekeken of de uit het verleden beschikbare metingen in zwevend stof geschikt zijn om het huidige beeld over normvervulling ('mogelijke overschrijding') aan te scherpen. In paragraaf 6.3 zal dan een toetsing plaatsvinden aan de hand van deze metingen.

Voor een beperkt aantal meetlocaties zijn voldoende metingen in totaal water boven detectielimiet aanwezig om een vergelijking te maken tussen concentraties PAK in zwevend stof en metingen in totaal water. Het betreft meetlocaties in de Maas (Eijsden, Belfeld, Keizersveer: totaal water metingen sinds 1997 uit homogene meetnet ICBM) en in het Amsterdam-Rijnkanaal (Nieuwegein: totaal water metingen afkomstig van RIWA).

De relatief hoge detectielimiet van totaal water metingen komt tot uitdrukking in figuur 6.1, die een vergelijking van de twee typen metingen voor meetlocatie Eijsden geeft. Totaal water metingen die boven de detectielimiet uitkomen zijn in deze figuur anders weergegeven dan de metingen die niet onder de detectielimiet uitkomen. Duidelijk is te zien dat de opgegeven detectielimiet sterk varieert van meting tot meting en in de loop van de tijd is toegenomen. De totaal water metingen die boven de detectielimiet uitkomen (met name de periode tot en met 2000) komen goed overeen met de concentraties op basis van het zwevend stof aandeel.

Figuur 6.1

Concentraties te Eijsden voor de som (BghiP+InP): totaal water metingen vergeleken met bepaling op basis van het gehalte in zwevend stof. Totaal water metingen die boven de detectielimiet uitkomen zijn met lila vierkantjes aangegeven, totaal water metingen onder de detectielimiet met een geel staand streepje. Alle metingen in zwevend stof boven de detectielimiet.



Tabel 6.1

Vergelijking van metingen totaal water met metingen op basis van zwevend stof. Gegeven is de gemiddelde verhouding tussen de concentratie gemeten in totaal water en de concentratie op basis van zwevend stof (= gehalte in zwevend stof (mg/kg) * concentratie zwevend stof (mg/l); N.B. geen correctie voor evenwichtslijging). Metingen totaal water en zwevend stof zijn op dezelfde dag verricht.

		zwevend stof (mg/l)	Ant	Fen	Pyr	Flu	BaA	BbF	BkF	BaP	BghiP	InP
log Kow			4,45	4,46	4,88	5,16	5,76	5,78	6,11	6,13	6,63	6,70
Maas	Eijsden											
	gemiddelde	20,0	1,01	4,49	3,50	3,84	2,60	2,27	2,27	2,57	2,10	2,20
	+/- sd	3,9	0,21	2,59	0,74	0,81	0,95	0,91	0,92	0,84	0,69	0,86
	aantal		7	8	29	54	13	39	28	35	33	32
	Belfeld											
	gemiddelde	14,8		2,42	1,89	1,41						
	+/- sd	2,5		0,84	0,47	0,19						
	aantal			10	19	21						
	Keizersveer											
ARK	gemiddelde	15,8		2,80	2,07	1,58	1,61	3,28	3,37	1,16	0,93	
	+/- sd	3,3		0,66	0,27	0,15	0,52	2,17	2,13	0,15	0,11	
	aantal			13	29	46	8	30	13	22	14	
	Nieuwegein											
ARK	gemiddelde	33,8		1,54		1,33	0,97	0,9		0,9		
	+/-sd	3,6		0,5		0,25	0,15	0,09		0,08		
	aantal			20		21	20	20		19		

De totaal water metingen die boven de detectielimiet uitkomen zijn vergeleken met de concentraties op basis van het zwevend stof aandeel (= gehalte in zwevend stof (mg/kg) * concentratie zwevend stof (mg/l)) die op dezelfde dag zijn gemeten. De verhouding tussen beide concentraties geeft een indruk van de mate waarin totaal water metingen overeenstemmen met metingen op basis van zwevend stof. Tabel 6.1 geeft het resultaat en laat zien dat de gemiddelde verhouding vrijwel altijd groter dan 1 is: totaal water metingen geven gemiddeld een hogere concentratie in de onderzochte meetlocaties dan metingen op basis van zwevend stof.

Dit is vanzelfsprekend te begrijpen uit het feit dat totaal water metingen ook de opgeloste fractie van de PAK's meenemen.

Indien er sprake is van evenwicht tussen opgeloste fractie en het gehalte in zwevend stof zou de verhouding totaal water vs. op zwevend stof sterk af moeten nemen met de log Kow. Hier lijkt echter geen sprake van. Wat verder opvalt is dat de gemiddelde verhouding totaal water vs. op basis van zwevend stof in Eijsden hoger is dan in de benedenstroomse meetlocaties Belfeld en Keizersveer terwijl de zwevend stof concentratie afneemt. Ook dit is niet conform evenwichtsligging (minder zwevend stof leidt dan tot een grotere opgeloste fractie). Het is dus maar de vraag of evenwichtsligging aan de orde is voor de meetlocaties in de Maas. Indien er geen evenwichtsligging opgetreden is, kan de opgeloste fractie een andere herkomst hebben dan het zwevend stof.

Voor Eijsden en Keizersveer zijn er voor een aantal stoffen voldoende meetlocaties om een fit te proberen van de verhouding totaal water vs. op zwevend stof tegen de zwevend stof-concentratie. Op grond van evenwichtsligging tussen de opgeloste concentratie en het gehalte op het zwevend stof zou dit een omgekeerde afhankelijkheid moeten geven: $y = 1 + q \cdot ZS^{-1}$. Er is gefit aan de functie $y = A + B \cdot ZS^{-C}$, met A, B en C de te bepalen parameters en ZS de concentratie zwevend stof.

Het blijkt dat binnen de onzekerheidsmarge de waarde van C vrijwel altijd gelijk aan 1 is. Wel valt op dat de waarde van de voorfactor B in Keizersveer kleiner is dan Eijsden, conform de gemiddelde verhouding uit tabel 6.1 voor beide meetlocaties. Alle waarden van A zijn kleiner dan 1. Dit betekent dat bij hoge concentraties zwevend stof de totaal water concentratie kleiner zal worden dan de concentratie op basis van zwevend stof. Dit laat zien dat de analyse in totaal water niet in staat is om al het aan zwevend stof gebonden PAK te extraheren en aan te tonen.

Tabel 6.2

Waarde van de fitparameters A, B en C uit de functie $y = A + B \cdot ZS^{-C}$, waarmee de verhouding concentratie totaal/concentratie obv. zwevend stof gefit is tegen de zwevend stof concentratie ZS (in mg/l).

	Pyr	Flu	BbF	BkF	BaP	BghiP	InP
							
Eijsden							
constante A	0,23	0,29	0,72	0,10	0,21	0,38	0,52
+/- sd	1,47	0,76	0,13	0,72	0,55	0,29	0,23
voorfactor B	16,7	18,8	12,7	13,6	13,9	10,7	11,6
+/- sd	4,8	1,7	0,6	1,8	1,4	0,8	0,8
macht C	-0,86	-0,99	-1,49	-0,85	-0,99	-1,06	-1,25
+/- sd	0,38	0,10	0,06	0,15	0,11	0,09	0,09
Keizersveer							
constante A	0,35	0,66			0,42	0,07	
+/- sd	1,14	0,35			0,29	0,83	
voorfactor B	7,7	8,8			24	3,7	
+/- sd	2,3	2,6			24	2,9	
macht C	-0,68	-1,09			-1,39	-0,53	
+/- sd	0,41	0,32			0,56	0,65	

6.3 Toetsing op basis van zwevend stof

De vorige paragraaf liet zien dat totaal water concentraties gemiddeld genomen gelijk aan of groter zijn dan de concentraties op basis van zwevend stof. Andersom geredeneerd betekent dit dat de concentratie op basis van zwevend stof in de regel kleiner zal zijn dan de concentratie in totaal water. Dit stelt ons in staat om de toetsing aan de KRW normen aan te vullen, die voor PAK's voor veel locaties (slechts) een mogelijke overschrijding van de norm lieten zien (op basis van meetdata 2004-2005). Door de concentraties op basis van zwevend stof te toetsen aan de KRW-norm kan de ondergrens van de problematiek vastgesteld worden.

Hiertoe worden voor alle locaties de concentraties in de periode 2000-2004 getoetst aan de normvoorstellen van juli 2006 voor som (BbF+BkF) en som (BghiP+InP): resp. 0,03 en 0,002 mg/l. Het resultaat, tabel 6.3, laat zien dat de norm voor som (BghiP+InP) bepalend is voor de overschrijding. Van de 36 meetlocaties voldoen er slechts drie: Veluwemeer, Wolderwijd en Noordwijk 10 km uit de kust. De overige locaties kennen overschrijdingsfactoren tussen de 2 en 25. Zoals hierboven gesteld moet dit beeld als een onderschatting van de problematiek van normoverschrijding worden gezien.

6.4 Aandeel opgeloste vracht

De gemiddelde verhouding tussen de concentratie gemeten in totaal water en gemeten via zwevend stof zoals weergegeven in Tabel 6.1 geven de indruk dat een flink deel van de PAK's als opgeloste fractie aanwezig is in het oppervlaktewater. Echter, het gemiddelde in de tabel is het resultaat van een middeling over de aanwezig metingen c.q. momenten van bemonstering. Om een indruk te krijgen van de via de opgeloste fractie verspreide vracht moet de middeling echter gewogen worden met het debiet van de betreffende momenten. Omdat de hoge zwevend stof concentraties voornamelijk voorkomen bij hoge debietwaarden kan weging met debiet een geheel ander beeld geven.

De debietgewogen gemiddelde opgeloste vracht is berekend aan de hand van de meetreeks 1997-2004 te Eijsden en de waarde van de opgeloste fractie uit de fitfunctie. Dan blijkt dat de opgeloste vracht aanmerkelijk kleiner is dan de vracht die aan zwevend stof gebonden is. Voor fluorantheen, dat de hoogste voorfactor B heeft, en daarmee het grootste aandeel van de opgeloste fractie, bedraagt de opgeloste vracht in Eijsden 30% van de totale vracht in het systeem. De bijdrage van de opgeloste fractie is dus weliswaar groot voor de gemiddelde verhouding concentratie totaal water/ concentratie op basis van zwevend stof, hetgeen van belang is voor de toetsing van de waterkwaliteit, maar is een stuk beperkter wanneer het aankomt op de omvang van stofvrachten.

Tabel 6.3

Toetsing van de concentraties op basis van zwevend stof aan de normen uit de voorgestelde KRW-normen. Periode 2000-2004.

	concentratie som (BbF+BkF)				concentratie som (BgHiP+InP)			
	gemiddelde	over schrij- dings factor	percentage metingen dat aan norm voldoet	N	gemiddelde	over schrij- dings factor	percentage metingen dat aan norm voldoet	N
Rijn								
Lobith ponton	0,017		89%	130	0,0161	8,1	1%	130
Kampen	0,017		91%	32	0,0169	8,4	0%	32
Ketelmeer west	0,011		97%	32	0,0105	5,3	3%	32
Vrouwezand	0,006		100%	63	0,0059	3,0	22%	63
Gouda voorhaven	0,045	1,5	32%	66	0,0414	20,7	0%	66
Brienoord	0,025		78%	65	0,0226	11,3	0%	65
Puttershoek	0,017		91%	65	0,0160	8,0	0%	65
Maassluis	0,018		83%	130	0,0171	8,5	0%	130
Maas								
Eijsden ponton	0,032	1,1	77%	258	0,0313	15,7	1%	258
Nederweert	0,028		64%	33	0,0283	14,1	0%	33
Stevensweert	0,036	1,2	76%	33	0,0359	17,9	0%	33
Belfeld boven	0,027		82%	33	0,0271	13,5	0%	33
Keizersveer	0,015		88%	65	0,0146	7,3	2%	65
Bovensluis	0,018		94%	32	0,0176	8,8	0%	32
Haringvlietsluis	0,011		97%	64	0,0109	5,4	3%	64
Schelde								
Schaar van Ouden Doel	0,057	1,9	15%	130	0,0516	25,8	0%	130
Hansweert geul	0,022		83%	52	0,0202	10,1	0%	52
Terneuzen boei 20	0,022		77%	56	0,0210	10,5	0%	56
Veluwemeer midden	0,001		100%	31	0,0014		77%	31
Vlissingen boei SSVH	0,014		91%	57	0,0132	6,6	0%	57
Wielingen	0,008		100%	20	0,0079	3,9	15%	20
Kust								
Noordwijk 10 km uit de kust	0,002		100%	8	0,0018		63%	8
Noordwijk 2 km uit de kust	0,004		100%	20	0,0042	2,1	40%	20
Dantziggat	0,017		95%	20	0,0174	8,7	0%	20
Doove Balg west	0,004		100%	20	0,0036	1,8	35%	20
Bocht van Watum	0,021		70%	20	0,0220	11,0	0%	20
ARK-NZK								
Nieuwegein	0,043	1,4	31%	32	0,0404	20,2	0%	32
Amsterdam	0,009		100%	33	0,0093	4,6	0%	33
Ijmuiden	0,012		95%	66	0,0104	5,2	3%	66
Natte Hart								
Markermeer midden	0,009		94%	31	0,0094	4,7	10%	31
Wolderwijd midden	0,001		100%	32	0,0011		88%	32
Eemmeerdijk	0,005		100%	32	0,0051	2,5	13%	32
Overig								
Steenbergen	0,006		97%	34	0,0065	3,2	12%	34
Genemuiden	0,021		78%	32	0,0200	10,0	0%	32
Wiene	0,019		87%	31	0,0178	8,9	0%	31
Sas van Gent	0,026		64%	33	0,0238	11,9	0%	33

7 Vergelijking vrachten met Emissieregistratie

7.1 Resultaat van de analyse

Voor het relatief geïsoleerde gebied van het Amsterdam-Rijnkanaal/Noordzeekanaal is een vergelijking gemaakt tussen vrachten in het gebied op basis van de gemeten waterkwaliteit voor PAK's en de in Emissieregistratie opgenomen emissies naar oppervlaktewater voor dat gebied. Het blijkt dat de emissies uit ER tot een factor 100-1000 groter zijn dan op basis van de metingen verklaard kan worden. De bijdrage van depositie is in ieder geval sterk overschat, maar dit moet ook gelden voor een aantal andere emissieoorzaken. Hierdoor zijn deze emissieschattingen niet bruikbaar om het effect van bronmaatregelen vast te stellen.

7.2 Massabalansen ARK-NZK

Hydrologisch gezien is het watersysteem Amsterdam-Rijnkanaal/Noordzeekanaal een van de weinige rijkswateren die weinig door wateraanvoer vanuit het buitenland beïnvloed wordt: van al het water dat het systeem via IJmuiden verlaat is zo'n 18% afkomstig van de Rijn/Lek. De overige aanvoer is afkomstig uit het IJmeer/randmeren (zo'n 30%) en vanuit het afstromend gebied dat bestaat uit grote delen van Utrecht, Zuid- en Noord-Holland (w.o. Amsterdam). Deze relatief geïsoleerde ligging maakt het gebied uitermate geschikt om de omvang van binnenlandse bronnen vast te stellen.

Ten behoeve van een emissieanalyse voor de regionale diensten Utrecht en Noord-Holland, die in 2005 is uitgevoerd, zijn massabalansen opgesteld voor diverse stoffen voor het watersysteem Amsterdam-Rijnkanaal/Noordzeekanaal op basis van de in Emissieregistratie opgenomen emissies. Voor stikstof, fosfor, koper en zink bleek de massabalans in overeenstemming te kunnen worden gebracht met de vrachten die het gebied verlaten via de zeesluizen bij IJmuiden. Wel bleek er enige mate van retentie in het Noordzeekanaal op te treden (20% voor N, 40% voor P, 30% voor koper en ±50% voor zink). Voor de PAK's weken de vrachten in het watersysteem sterk af van de waarden uit Emissieregistratie. Hieronder wordt dit nader uitgewerkt aan de hand van een geactualiseerd beeld van bronnen in het gebied en aan de hand van de laatste versie van Emissieregistratie (situatie juli 2006).

In paragraaf 2.3 is aangetoond dat een belangrijk deel van de vrachten PAK's en PCB's in het ARK/NZK uit de Rijn afkomstig is (zie ook figuur 2.1). Voor de PAK's blijkt uit- en afspoeling uit het gebied rondom Corus te IJmuiden een belangrijke bron te zijn (zie hoofdstuk 5). Deze bron is echter niet als zodanig in Emissieregistratie opgenomen. In de volgende paragraaf wordt gekeken in hoeverre de emissies die wel in Emissieregistratie zijn opgenomen overeen komen met de gemeten waterkwaliteit. Om dit goed te kunnen doen zouden de vrachten die op basis van de gemeten waterkwaliteit zijn bepaald eerst gecorrigeerd moeten worden voor de bijdrage van de af- en uitspoeling rondom Corus. Omdat een precieze

schatting hiervoor ontbreekt is zo'n correctie niet zinvol mogelijk. Daarom wordt hieronder met een worst-case afschutting gewerkt, namelijk zonder rekening te houden met de bron bij IJmuiden. Oftewel: de netto-vracht die het systeem ARK-NZK verlaat wordt volledig toegeschreven aan de in Emissieregistratie opgenomen bronnen.

7.3 PAK-bronnen uit Emissieregistratie

In Emissieregistratie zijn een 40-tal bronnen (emissieoorzaken) van PAK's naar oppervlaktewater opgenomen. Deze kunnen tot een 9-tal categorieën gegroepeerd worden (zie tabel 7.1).

De emissies zijn op landelijke schaal vastgesteld en worden op basis van informatie over de emissieverklarende variabelen verdeeld over de afwateringseenheden waarvan er zo'n 2500 van in Nederland zijn. De wijze van regionalisatie verschilt van emissieoorzaak tot emissieoorzaak.

Voor het afstromend gebied ARK-NZK zijn de emissies uit Emissieregistratie gehaald aan de hand van de overlap tussen de GIS-kaart van het afstromend gebied en de afwateringseenheden. Voor stikstof, fosfaat, koper en zink levert dit zoals gezegd een beeld van emissies dat overeen komt met de in het watersysteem waargenomen vrachten, voor de PAK's lukt dit zeker niet.

Tabel 7.1 geeft de omvang van de emissies in het afstromend gebied ARK-NZK voor de diverse categorieën.

Tabel 7.1

Overzicht van de emissies zoals die in Emissieregistratie zijn opgenomen voor het afstromend gebied ARK-NZK voor het jaar 2003 (in kg/j) op basis van dataset juli 2006. Ter vergelijking is de toegevoegde vracht (verschil gemeten UIT- en IN-vracht) voor het ARK-NZK gegeven (gemiddelde 1998-2004) als worst case benadering van de in het oppervlaktewater aan te treffen PAK's.

Emissie-oorzaak	Ant	Fen	Flu	BaA	BaP	BbF	BkF	BghiP	InP
<i>uitloging koolteer binnenvaart</i>	26,3	51,0	50,6	26,7	26,7		12,9	25,9	32,6
<i>antifoulingrecreatievaart</i>	1,4	2,9	2,9	1,4	1,4	0,7	1,4	1,4	
<i>uitlaatgassen recreatievaart</i>	3,4	14,7	3,6	0,8	0,7	0,7	0,4	0,1	0,0
<i>gecresooteerd hout</i>	246,1								
<i>lekkage motorolie</i>	46,2	368,9	498,3	15,1	3,4	11,9	18,2	12,6	24,1
<i>ongezuiverde huishoudens</i>	0,0	0,4	0,6	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	
<i>RWZI's</i>	8,0	84,1	18,8	21,6	3,0	0,5	1,1	1,5	0,6
<i>depositie totaal</i>	143,4	1569,4	71,4	102,9	6,7				
<i>morsingen binnenscheepvaart</i>	7,6	37,4	5,0	1,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
totaal emissies uit Emissieregistratie voor afstromend gebied ARK-NZK	236	2129	897	170	42	13	33	42	59
toegevoegde vracht ARK-NZK (=UIT-IN) in zwevend stof	2,6	2,1	33,3	14,1	13,1	15,5	7,1	8,3	10,5

In de tabel is tevens het verschil in gemeten vracht gegeven tussen het begin van het ARK (Nieuwegein) en het einde bij IJmuiden ('toegevoegde vracht'). Een fors deel van deze toevoeging is afkomstig van het gebied rondom Corus te IJmuiden en kan niet toegeschreven worden aan de emissieoorzaken zoals ze in Emissieregistratie zijn opgenomen.

Desalniettemin is de gemeten toegevoegde vracht voor alle individuele PAK's (BbF uitgezonderd) kleiner tot zeer veel kleiner dan de emissies zoals afkomstig uit Emissieregistratie. De verschillen tussen de emissies en de toegevoegde vracht zijn uitzonderlijk groot voor de kleinere PAK's (Ant, Fen, Flu en BaA). Dit doet vermoeden dat ten minste de invloed van de emissieoorzaak 'depositie' aanzienlijk overschat wordt. Maar ook als deze

bron op nul gesteld wordt blijft er nog een grote afwijking over. Ook bij een aantal andere emissieoorzaken moet er sprake zijn van een overschatting, maar hiervan is het minder duidelijk vast te stellen welke emissieoorzaak het moet betreffen.

De bijdrage van depositie is in een aantal TNO-rapporten beschreven⁸. De depositieschattingen betreffen voor het overgrote deel ($\pm 95\%$) de directe depositie op oppervlaktewater, en hebben daarnaast een beperkte bijdrage van indirecte depositie (via afspoeling verhard oppervlak). Depositie kent twee bijdragen: natte depositie en droge depositie. Natte depositie kan simpel gemeten worden door analyse van opgevangen regenwater. Droge depositie wordt niet als zodanig gemeten maar wordt berekend uit gemeten luchtconcentraties. Bij de berekening wordt onderscheid gemaakt tussen depositie op oppervlaktewater en depositie op land. De depositiesnelheid, die het verband legt tussen concentratie in de lucht en de omvang van de depositie wordt (eveneens) berekend, namelijk op basis van een model waarin de $\log K_{ow}$ een belangrijke rol speelt. De bepaling van de droge depositiesnelheid kent dus een sterk modelmatige component.

Metingen in drie meetlocaties in Nederland in de periode 1999-2001 zijn gebruikt als input voor de berekeningen. De resultaten laten zien dat boven oppervlaktewater voor de PAK's anthraceen en fenantheen de droge depositie zo'n 90% van het totaal uitmaakt (TNO R2002/606, Bijlage 3, p. 5). Voor de hogere PAK's neemt dit aandeel geleidelijk af naar 0,33 voor benzo(a)pyreen. Opvallend is verder dat voor de PCB's (nrs 28-180) een veel lager aandeel droge depositie bepaald wordt (0,2 of kleiner) terwijl $\log K_{ow}$ waarden grofweg gelijk liggen aan die van de PAK's.

Al met al is er reden om te twijfelen aan de juiste orde van grootte van de depositiewaarden. Door het grote aandeel van droge depositie, waarvan de berekeningen niet experimenteel zijn gevalideerd, kan er een fors verschil ontstaan met de daadwerkelijke depositie. Daarnaast blijken de verschillende TNO-rapportages onderling niet-herleidbare waarden voor de depositie te geven. Hierdoor is de juistheid van de depositiewaarden niet vast te stellen.

Conclusie is dat de emissieschattingen uit Emissieregistratie niet bruikbaar zijn om het verbeterende effect van brongerichte maatregelen op de waterkwaliteit in te schatten. Ten minste de bijdrage uit depositie, die een forse invloed heeft op de emissieschattingen, is onzeker door de sterke afhankelijkheid van niet-gevalideerde modelberekeningen.

Noten

⁸ 'Calculation of atmospheric deposition of contaminants on the North Sea', Baart et al., TNO-MW R95/138, mei 1995; 'Atmosferische depositie van pesticiden, PAK en PCB in Nederland', J.H. Duyzer en A.W. Vonk, TNO R2002/606, oktober 2002; 'Belasting van het oppervlaktewater door atmosferische depositie', A. Bleeker en J.H. Duyzer, TNO R2003/476, november 2003.

8 Situatie te Lobith

8.1 Resultaat analyse

In de Rijn nabij Lobith doet zich een verschijnsel voor dat niet op een van de andere meetlocaties in rijkswateren optreedt. Het gehalte (en de vracht) PAK's en PCB's (maar niet HCB) neemt toe bij afnemende debieten, en deze toename kent een Kow afhankelijkheid die er op lijkt te duiden dat er een faseovergang in het spel is. Waarschijnlijk treedt er binding van opgeloste PAK's en PCB's aan het zwevend stof op. De bron van de opgeloste stoffen is vrij constant van karakter, en draagt enkele tientallen procenten bij aan de totale PAK- en PCB-vracht te Lobith. De bron lijkt gelokaliseerd in de buurt van het Ruhrgebied.

8.2 Debietafhankelijkheid

In figuur 8.1 is het gehalte som 11-PAK's en som 7-PCB's te Lobith uitgezet tegen de tijd. Duidelijk is te zien dat de waarden in het jaar 2003, vanwege de extreem lage afvoer destijds, verhoogd zijn ten opzichte van de overige jaren. Andere parameters dan debiet blijken geen correlatie te vertonen met de hoge waarden in 2003. Met name de concentratie zwevend stof en de samenstelling van het zwevend stof (% organisch koolstof, grootteverdeling) geven geen samenhang met de gemeten gehalten te zien in de situatie van lage debieten.

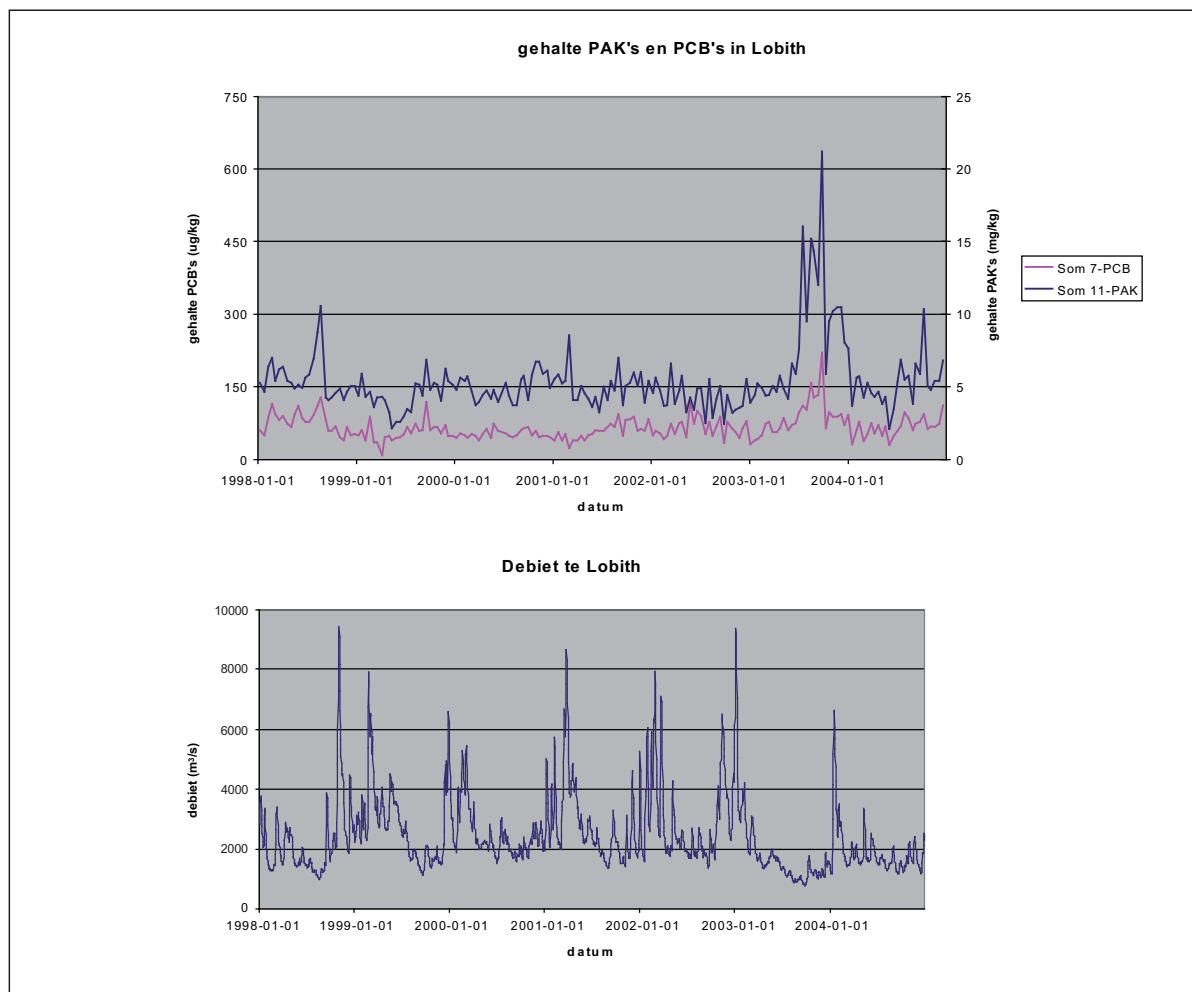
De suggestie dat hier sprake is van een afhankelijkheid van het debiet wordt bevestigd door figuur 8.2 die de situatie voor anthraceen weergeeft. Een fitfunctie met een omgekeerde debietafhankelijkheid geeft een R^2 van 0,80, oftewel: voor anthraceen wordt 80 % van de variatie in gehalte bepaald door het debiet. De overige 20% van de variatie is toe te schrijven aan andere invloeden, zoals statistische fluctuaties in de metingen.

In figuur 8.2 zijn de meetwaarden van 1997 apart weergegeven. Ook in 1997 deed zich een situatie van lage debieten voor (tot 949 m³/s). De gehalten die toen gemeten werden vallen zeer goed over de overige waarden bij lage debieten (onder de 1500 m³/s) die voornamelijk uit de zomer/herfst van 2003 afkomstig zijn. Het feit dat de waarden uit twee onafhankelijke perioden met een afstand van 6 jaar zo goed over elkaar heen vallen laat zien dat het effect een zeer constant karakter heeft.

Diverse fitfuncties zijn geprobeerd om de waarde in figuur 8.2 te beschrijven. Vanwege de omgekeerde afhankelijkheid zou $y = A + B \cdot \text{debiet}^{-n}$ met n in de buurt van 1 verwacht worden. Een dergelijke fitfunctie is echter niet in staat om de steilheid van de waarden bij debietwaarden onder 1200 m³/s te beschrijven. Zo neemt in het traject van 800 naar 1000 m³/s (25% toename) de gehalten af van 1,2 naar 0,6 (50% afname). Boven debieten van 3000 m³/s blijven de gehalten daarentegen weer nagenoeg constant.

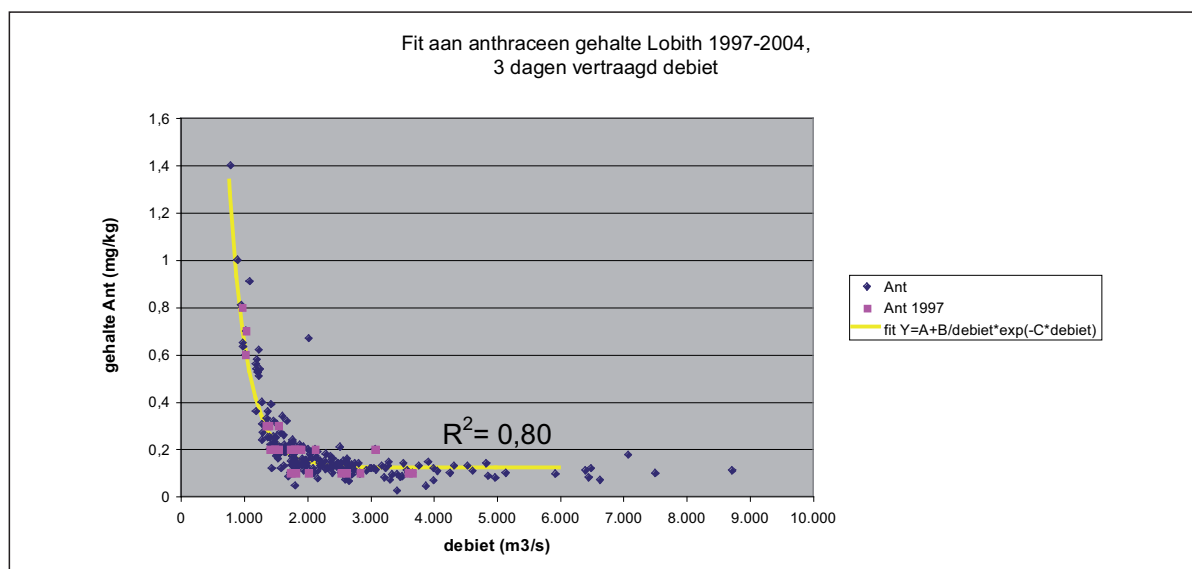
Figuur 8.1

Verloop van gehalte som 11-PAK's en som 7-PCB's en ontwikkeling van debiet te Lobith, periode 1998-2004.



Figuur 8.2

Fit aan anthraceengehalte in periode 1997-2003. Gebruikte fitfunctie is $y=A+B*\text{debiet}^{-1}*\exp(-C*\text{debiet})$.



Tabel 8.1

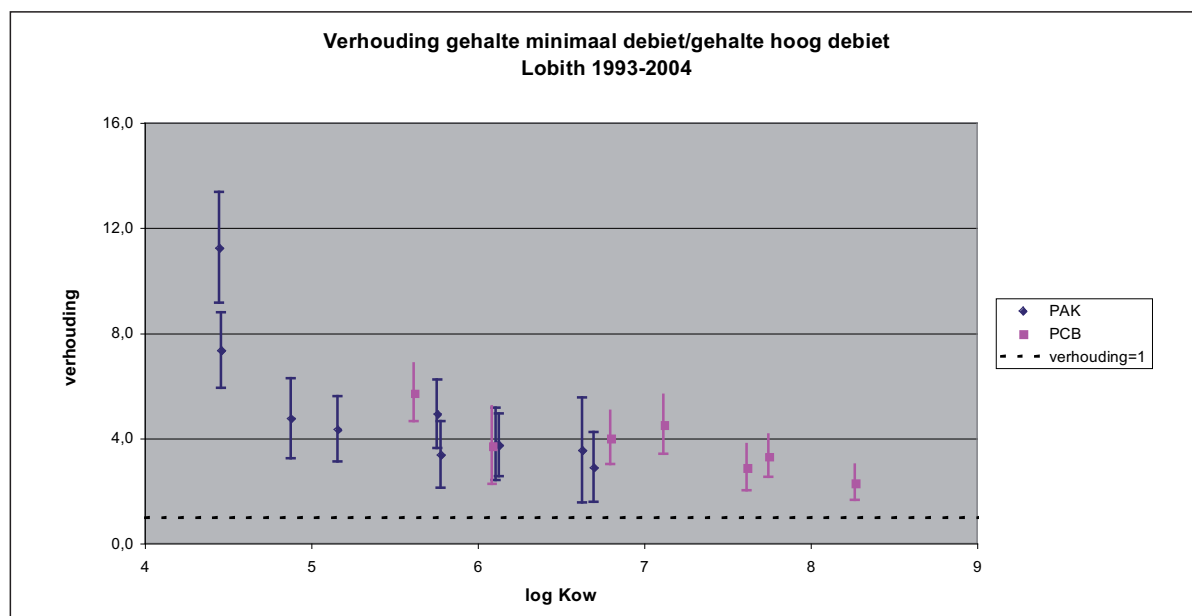
Fitwaarden voor PAK's en PCB's te Lobith voor de debietafhankelijkheid in de jaren 1993-2004. De parameter R2 is een maat voor de kwaliteit van de fit (0= geen overeenkomst, 1= volledige overeenkomst)

	constante A		schaalfactor B		steilheid factor C		R2
	(mg/kg,ug/kg)		(mg.s/kg.m ³ , µg.s/kg.m ³)		(s/m ³)		
	waarde	sd	waarde	sd	waarde	sd	
Ant	0,12	0,01	6.849	984	0,0025	0,0001	0,80
Fen	0,44	0,02	10.749	1.646	0,0020	0,0001	0,75
Pyr	0,67	0,02	20.307	4.828	0,0029	0,0002	0,62
Flu	0,81	0,02	14.380	3.210	0,0024	0,0002	0,61
BaA	0,39	0,01	11.345	2.237	0,0028	0,0002	0,70
BbF	0,54	0,01	7.589	2.341	0,0025	0,0003	0,47
BaP	0,44	0,01	7.709	1.950	0,0026	0,0003	0,57
BkF	0,25	0,01	5.818	1.647	0,0030	0,0003	0,54
BghiP	0,36	0,01	8.115	3.541	0,0030	0,0004	0,34
InP	0,38	0,01	3.316	1.338	0,0022	0,0004	0,32
DBAnt	0,06	0,01	226	128	0,0010	0,0005	0,12
PCB28	3,42	0,24	31.941	5.507	0,0011	0,0002	0,62
PCB52	5,06	0,20	57.488	19.129	0,0021	0,0003	0,39
PCB101	7,43	0,27	85.636	19.661	0,0019	0,0002	0,56
PCB118	4,86	0,23	44.174	9.143	0,0015	0,0002	0,57
PCB138	10,10	0,45	39.011	11.343	0,0012	0,0003	0,38
PCB153	11,15	0,35	96.771	23.106	0,0018	0,0002	0,54
PCB180	6,34	0,45	10.873	3.524	0,0006	0,0003	0,24

Daarom is besloten de functie $y=A+B*\text{debiet}^{-1}*\exp(-C*\text{debiet})$ toe te passen. Deze functie geeft wel een adequate beschrijving. De parameter A geeft daarbij het debietonafhankelijke deel van het gehalte weer en beschrijft het gehalte bij hoge debieten. Het debietonafhankelijke deel wordt bepaald door een schalingsfactor B en een factor C die de steilheid van de functie bij lage debieten beschrijft.

Figuur 8.3

Omvang van het debietafhankelijke deel van het gehalte, uitgedrukt als de verhouding van het gehalte conform fitfunctie bij het laagst gemeten debiet (796 m³/s) en het gehalte bij hoge debieten (=constante A).

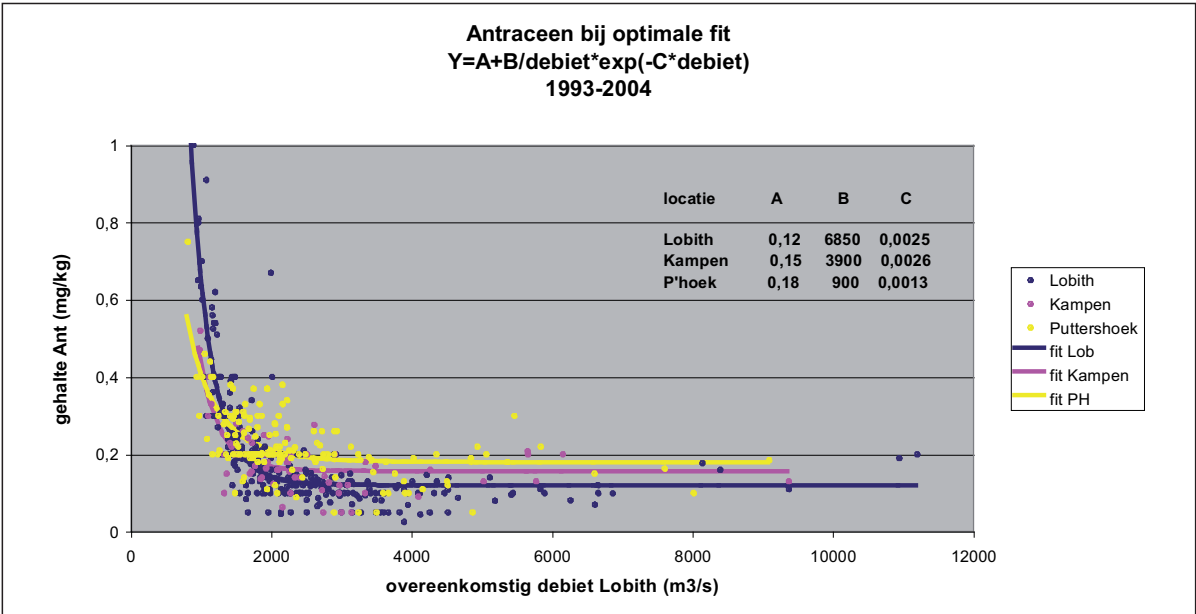


Deze fitfunctie is gebruikt voor alle individuele PAK's en PCB's. Tabel 8.1 geeft de resulterende fitwaarden A, B en C. Voor alle PAK's blijkt de steilheidsfactor tussen 0,002 en 0,003 te liggen, hetgeen laat zien dat de vorm van de debietafhankelijkheid voor deze stoffen vrijwel gelijk is. De PAK's vertonen dus allemaal hetzelfde gedrag. De PCB's gedragen zich iets anders, maar wel weer onderling gelijkwaardig, met waarden voor C rond de 0,0015.

Deze gelijkwaardigheid in gedrag komt ook tot uitdrukking in een eenduidige K_{ow} -afhankelijkheid van de omvang van het debietafhankelijke deel van het gehalte. Deze is gegeven in figuur 8.3 als de verhouding tussen het gehalte bij het laagst gemeten debiet en het gehalte bij hoge debieten (=constante A) en laat zien dat, binnen een bepaalde bandbreedte, de waarden van alle individuele PAK's en PCB's zich op een curve bevinden die daalt bij toenemende $\log K_{ow}$. Dit K_{ow} -afhankelijke gedrag duidt erop dat er sprake is van een faseovergang.

De steilheid in de debietafhankelijkheid van de gehalte komt tot uitdrukking in C-waarden die allemaal significant groter dan nul zijn. Deze constatering is relevant omdat dit erop wijst dat de vrachten aan zwevend stof gebonden PAK's en PCB's (die zich ongeveer gedragen als $A \cdot \text{debiet} + B \cdot \exp(-C \cdot \text{debiet})$) toenemen bij afnemend debiet. Oftewel: als er minder water voorbij stroomt komt er meer verontreiniging in het zwevend stof langs! Een plausibele verklaring voor dit uitzonderlijke gegeven kan zijn dat een deel van de verontreiniging bij hogere debieten in een andere vorm in het water aanwezig is, namelijk in opgeloste vorm, dan bij lagere debieten. Als het debiet afneemt treedt er mogelijk binding op aan zwevend stof, wellicht door de langere verblijftijden in de rivier waardoor overdracht tussen de opgeloste fractie en het zwevend stof meer kans krijgt. (Overigens neemt bij hogere debieten de vracht PAK's en PCB's uiteindelijk weer toe dankzij het bestaan van de constante A en het toenemen van de concentratie zwevend stof bij piekafvoeren.

Figuur 8.4
Vergelijking van de fitfuncties en meetwaarden voor het anthraceengehalte te Lobith, Kampen en Puttershoek, uitgezet tegen het debiet bij Lobith. Voor de meetwaarden te Lobith is een vertraging gebruikt van 3 dagen, voor Kampen en Puttershoek een vertraging van resp. 9 en 11 dagen.



Indien de veronderstelling juist is dat er in de Rijn bij Lobith (nog) een opgeloste fractie aanwezig is die zich langzaam aan zwevend stof bindt, zou dit ook zijn weerslag moeten hebben op de gehalten PAK's en PCB's in stroomafwaartse meetlocaties. De eerste twee stroomafwaartse meetlocaties zijn die bij Kampen (in de IJssel) en Puttershoek (in de Noord, die gevoed wordt door de Waal). Door het optreden van binding aan zwevend stof zou in die meetlocaties een vergelijkbare debietafhankelijkheid in de gehalten te zien moeten zijn.

Figuur 8.4 geeft een vergelijking tussen de anthraceenwaarden voor de drie locaties als functie van debiet, en laat inderdaad zien dat in kwalitatief opzicht er sprake is van eenzelfde soort debietafhankelijkheid. Vergelijking van de drie fitfuncties toont dat de vorm van de functies op een schalingsfactor na vergelijkbaar is, maar dat de grootte van het debietafhankelijke deel voor Lobith het grootst is terwijl juist de constante A voor Lobith het laagst is. Dit resultaat komt overeen met de veronderstelling dat het opgeloste materiaal zich langzaam aan het zich in het water bevindende zwevend stof bindt. Hierdoor neemt de voorraad opgelost materiaal in stroomafwaartse richting af, hetgeen leidt tot een lagere waarde van C in Kampen en Puttershoek. Het materiaal dat tussen Lobith en Kampen/Puttershoek aan zwevend stof gebonden is geraakt, zal (gedeeltelijk) sedimenteren en komt bij hogere debieten weer vrij door opwerveling, en leidt zo tot een hogere waarde van de constante A in stroomafwaartse richting.

8.3 Vrachten en omvang van de bron

Op grond van steilheid van figuur 8.1 lijkt de vracht anthraceen bij lage debieten veel groter dan bij hoge debieten, en is er sprake van een flinke bron die de debietafhankelijkheid in het gehalte veroorzaakt. Om de omvang van de bron goed vast te stellen moeten de vrachten in het watersysteem bepaald worden, en moet er rekening gehouden worden met concentraties zwevend stof. Verder is verondersteld dat er naast de aan het zwevend stof gebonden verontreiniging een gedeelte opgelost materiaal in het water aanwezig is. De omvang van de opgeloste fractie wordt op nul gesteld bij het laagst waargenomen debiet (796 m³/s; oktober 2003) en neemt toe bij hogere debieten. Op deze manier is een eerste schatting te maken van de bijdrage van opgeloste PAK's en PCB's aan de vrachten bij Lobith. Voor anthraceen komt de bijdrage op 50% van de totaalvracht uit, voor PCB-180 bedraagt dit ongeveer 10%. Hoewel de invloed op het gehalte bij lage debieten zeer sterk is, is de bijdrage van de bron van opgeloste stoffen gemiddeld genomen een stuk beperkter.

8.4 Tijdsvertraging en bronlokalisatie

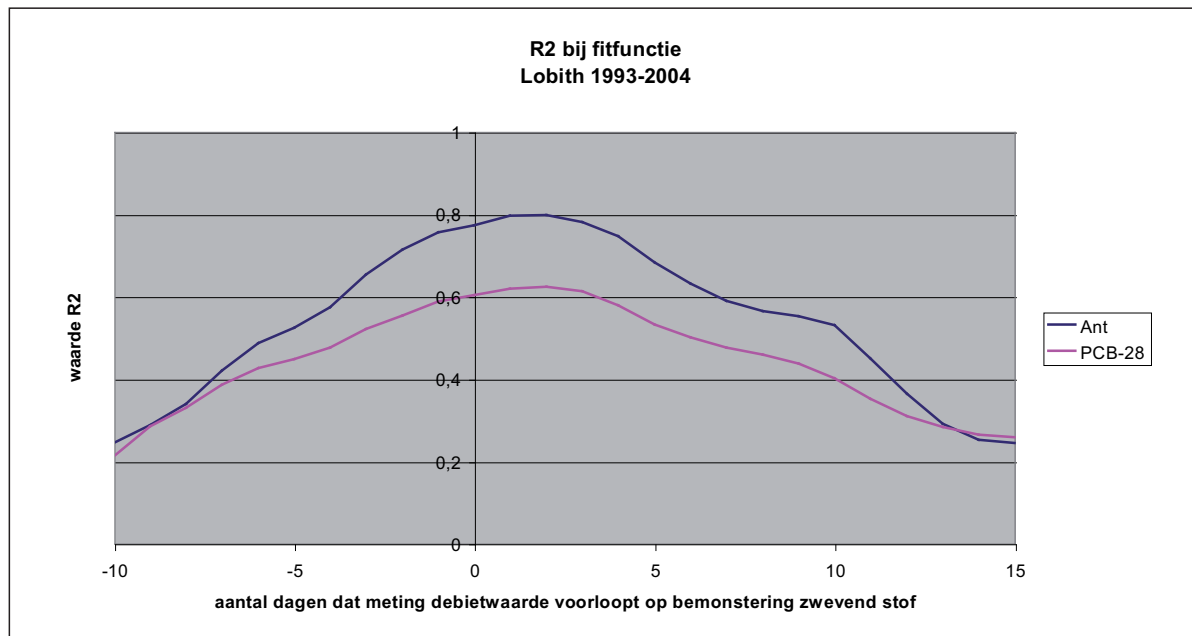
In figuur 8.1 is te zien dat het gehalte in de piek van 2003 een aantal 'tanden' kent. Deze blijken overeen te komen met gelijktijdige, minimale schommelingen in het afvoerdebiet. Wat hier aan opvalt is dat deze schommelingen, in de tijd gezien, zo snel reageren op het debiet, terwijl de kwaliteit van zwevend stof vaak mede tot stand komt via uitwisseling van zwevend stof met de waterbodem, hetgeen een aanzienlijke buffering (en daarmee een vertragende werking) met zich meebrengt. Om te onderzoeken hoe snel het gehalte reageert op wisselingen in het debiet zijn de gemeten gehalten ook uitgezet tegen het debiet bij Lobith van een aantal dagen eerder of later. Door voor elke tijdverschuiving opnieuw de

debietafhankelijkheid te fitten en de verkregen R^2 uit te zetten tegen het aantal dagen dat de debietreeks verschoven is, wordt een indruk verkregen van de invloed van de factor tijd.

.....

Figuur 8.5

De waarde van correlatieparameter R^2 bij een fit aan het gehalte Ant, resp. PCB-28 te Lobith als functie van het aantal dagen tijdverschil tussen debietmeting en bemonstering zwevend stof.



Figuur 8.5 geeft het resultaat voor anthraceen en PCB-28, en laat zien dat de gemeten gehalten het sterkst afhankelijk zijn van het debiet van dat 2 à 3 dagen vóór de bemonstering van het zwevend stof. De samenstelling van het zwevend stof ijlt enigszins op het debiet na, is in de tijd vertraagd. Deze tijdsvertraging kan twee verschillende oorzaken hebben:

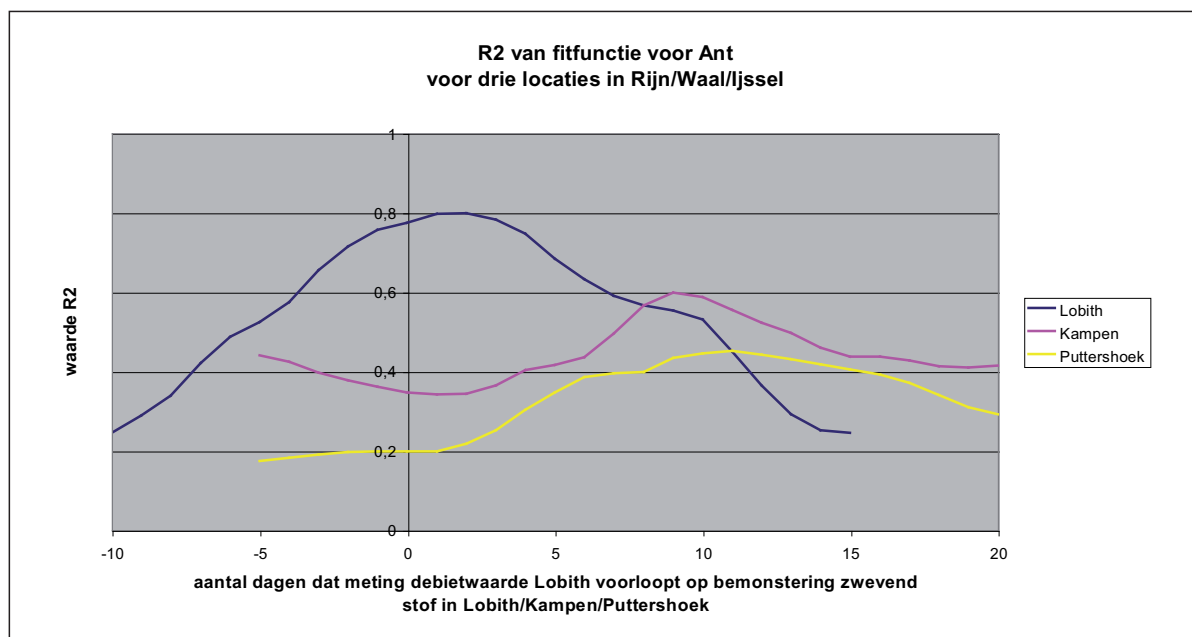
- er is sprake van een echte vertraging in de zin dat het zwevend stof zelf naijlt op wisselingen in het debiet. Dit kan optreden in een situatie waarbij zich stroomopwaarts een bron bevindt, er momentaan binding aan het zwevend stof optreedt, waarna het water en het zwevend stof zich stroomafwaarts begeven. Omdat de drukgolf (die het debiet bepaalt) in rivieren altijd sneller gaat dan de verplaatsingsgolf (van water en zwevend stof) komen pieken in debiet eerder stroomafwaarts aan dan de erdoor veroorzaakte variaties in de samenstelling van het zwevend stof.
- er is sprake van een verbreding (dispersie) tussen de plaats waar de bron zich bevindt en Lobith, waardoor zwevend stof dat op één moment op de plaats van de bron aanwezig was over meerdere momenten verspreid te Lobith aankomt. Verbreding over N dagen geeft dan een tijdsvertraging van gemiddeld $N/2$ dagen.

Op voorhand is geen onderscheid te maken tussen deze twee oorzaken van tijdsvertraging en zullen ze tegelijkertijd optreden. Wel is duidelijk dat de tijdsvertraging informatie oplevert over de ligging van de bron van het opgeloste materiaal.

.....

Figuur 8.6

De waarde voor R2 voor fit aan de gehalten Ant als functie van het aantal dagen tijdsverschil tussen bemonstering zwevend stof in Lobith, Kampen en Puttershoek en het debiet te Lobith.



Om toch een indruk te krijgen van de positie van de bron is onderzocht hoe groot de tijdsvertraging in de locaties Kampen en Puttershoek is. Voor deze twee locaties blijkt de vertraging met het in Lobith gemeten debiet opgelopen te zijn tot zo'n 9, respectievelijk 11 dagen te zijn (zie figuur 8.6). Als hier de looptijd van grofweg twee dagen vanaf Lobith vanaf getrokken wordt, hebben we een tijdsvertraging voor drie plaatsen bepaald: 2 à 3 dagen in Lobith, 7 dagen in Kampen en 9 dagen in Puttershoek. Uit de onderlinge verschillen kan de plaats bepaald worden waar de tijdsvertraging nihil is, en de bron zich zou moeten bevinden. Dit punt ligt grofweg net stroomafwaarts van het Ruhrgebied.

Bijlage 1 Vrachten, concentraties en gehalten in rijkswateren

Tabel B1.1

Vrachten in het watersysteem van aan zwevend stof gebonden verontreiniging. Betreft gemiddelde over periode 1997-2004 van op dagbasis bepaalde vrachten (bepaling gehalte in zwevend stof, concentratie van zwevend stof en debiet vindt plaats voor dezelfde dag). Geen correctie voor evenwichtsligging totaal/zwevend stof. Per watersysteem is een vergelijking gemaakt tussen IN- en UIT-vrachten. Waar splitsing of samenvoeging van stromen relevant is, worden vrachten verrekend met de gemiddelde debietverhouding over periode 1997-2004.

	dagvracht PAK (g/d) +/- sd		dagvracht PCB (g/d) +/- sd		dagvracht HCB (g/d) +/- sd		dagvracht zs (t/d) +/- sd	
RIJN & MAAS								
IN Lobith ponton	31.002	4268	367	54	109	19	6876	986
IN Eijsden ponton	11.336	1765	84	14	7	2	1038	158
UIT Haringvlietsluis + naar Grevelingen	11.352	3763	162	45	15	5	1891	604
UIT Maassluis	16.446	1646	253	21	38	4	4562	432
UIT Afsluitdijk	1.993	238	36	4	2	0	1575	169
UIT-IN	-12.547		0		-60		114	62
procent verduwijing Rijn en Maas in Nederland	30%		0%		52%		-1%	
IJSSEL								
IN IJsselkop	4.582	601	54	7	16	3	1008	140
UIT Kampen	4.018	346	50	4	10	1	791	67
Kampen-IJsselkop	-563		-5		-6		-217	
procent verduwijing IJssel tot Kampen	12%		9%		36%		22%	
IN Kampen	4.018	346	50	4	10	1	791	67
IN Genemuiden	790		2		0		84	
UIT Ketelmeer West	3.049		63		6		628	
Ketelmeer UIT-IN								
procent verduwijing Ketelmeer	37%		-22%		43%		28%	
MAAS								
IN Eijsden ponton	11.336	1765	84	14	7	2	1038	158
UIT Keizersveer	5.413	1718	55	18	5	2	622	194
Keizersveer-Eijsden	-5.923		-29		-2		-415	36
procent verduwijing Maas tot Keizersveer	52%		34%		23%		40%	
HOLLANDS DIEP EN HARINGVLIET								
IN Keizersveer	5.413	1718	55	18	5	2	622	194
IN vanaf Waal naar HD	6.433	92	15	1294				
UIT Bovensluis	13.785	3978	171	40	18	4	1942	455
Hollands Diep UIT-IN	1.939		23		-3		26	
procent verduwijing Hollands Diep	-16%		-16%		13%		-1%	
IN Bovensluis	13.785	3978	171	40	18	4	1942	455
UIT Haringvlietsluis + naar Grevelingen	11.352	3763	162	45	15	5	1891	604
Haringvliet corr-Bovensluis	-2.433		-9		-3		-51	
procent verduwijing Haringvliet	18%		5%		16%		3%	

Tabel B1.2

Gemeten gehalten de daaruit berekende concentratie per meetlocatie. Concentratie wordt per meting berekend als gehalte in zwevend stof * concentratie zwevend stof. De gegeven waarden zijn gemiddelden over de periode 1997-2004. Met de arcering is aangegeven waar in stroomafwaartse richting een verhoging aangetroffen wordt: rood = statistisch zekere toename; groen = mogelijke toename. Paars gearceerde cellen geven op andere gronden geselecteerde bronnen aan.

	som 11 PAK				som 7 PCB				HCB				zwevende stof	
	gehalte (mg/kg)		concentratie (ng/l)		gehalte (ug/kg)		concentratie (pg/l)		gehalte (ug/kg)		concentratie (pg/l)		zwevende stof (mg/l)	
	+/-sd		+/-sd		+/-sd		+/-sd		+/-sd		+/-sd		+/-sd	
Rijn en Waal														
Lobith ponton	5,35	0,18	121,7	7,5	65,96	1,84	1496	98	17,17	0,86	417	44	24,53	1,59
Gouda voorhaven	9,50	0,23	367,4	32,2	136,50	5,32	5234	477	10,35	2,51	358	67	36,63	2,39
Brienenoord(kilometer 996.5)	5,83	0,15	160,9	10,9	83,26	3,07	2169	109	14,87	0,97	413	32	28,83	2,14
Puttershoek	5,11	0,12	104,8	7,1	81,69	2,37	1578	74	12,09	0,58	250	19	21,08	1,51
Maassluis	3,90	0,07	117,6	7,9	68,02	1,67	1879	106	8,37	0,27	267	21	32,15	2,19
Ussel														
Lobith ponton	5,35	0,18	121,7	7,5	65,96	1,84	1496	98	17,17	0,86	417	44	24,53	1,59
Kampen	5,37	0,25	106,9	6,8	71,30	4,88	1368	81	13,41	0,80	274	22	20,48	1,14
Ketelmeer west	4,85	0,15	74,3	8,1	104,68	6,41	1532	162	9,57	0,60	143	15	15,24	1,54
Vrouwezand	1,18	0,08	37,5	3,2	22,67	1,50	713	66	1,58	0,17	48	6	33,82	2,53
Maas														
Eijsden ponton	9,65	0,18	194,5	18,8	131,41	7,24	1972	173	5,56	0,50	116	24	19,06	1,64
Nederweert	12,16	0,40	158,3	13,9	138,13	4,97	1789	162	25,02	2,52	359	54	12,91	1,06
Stevensweert	9,40	0,48	244,4	49,9	106,86	7,84	2066	323	4,81	0,50	108	19	23,08	4,32
Belfeldboven	8,73	0,28	137,2	22,8	114,22	6,80	1621	240	10,74	1,30	153	27	14,52	2,04
Keizersveer	7,72	0,15	97,2	16,1	98,90	3,31	1116	165	7,75	0,63	98	16	11,90	1,80
Bovensluis	5,90	0,22	99,8	9,8	95,70	2,30	1517	91	9,97	0,51	165	14	16,33	1,11
Haringvlietluis	5,01	0,12	61,5	6,5	98,11	2,58	1098	95	7,01	0,31	84	8	11,41	1,00
Schelde														
Schaar van Ouden Doel	4,62	0,05	288,2	11,2	86,73	1,21	5452	231	1,56	0,05	96	5	61,58	2,17
Hansweert geul	2,94	0,24	215,9	11,3	50,83	5,30	3719	189	1,17	0,18	85	7	74,83	8,49
Terneuzen boei 20	1,50	0,06	105,1	12,8	18,95	0,89	1381	217	0,52	0,03	37	6	68,43	7,35
Vlissingen boei SSVH	1,19	0,03	64,4	9,0	12,91	0,50	677	95	0,47	0,04	23	3	55,37	8,15
Wielingen	1,03	0,04	42,0	4,3	11,13	0,81	431	52	0,41	0,05	15	2	40,55	4,07
ARK-NZK														
Lobith ponton	5,35	0,18	121,7	7,5	65,96	1,84	1496	98	17,17	0,86	417	44	24,53	1,59
Nieuwegein	7,56	0,22	241,9	16,1	103,46	3,69	3352	247	11,42	0,39	375	29	32,69	2,08
Amsterdam (kilometer 25, IJtunnel)	5,97	0,37	59,3	4,7	49,04	1,81	478	25	3,56	0,23	35	3	10,29	0,61
IJmuiden (kilometer 2)	12,56	1,63	85,1	10,4	57,70	2,57	419	27	2,91	0,22	22	2	7,35	0,37
Kust														
Noordwijk 10 km uit de kust	1,72	0,18	11,4	1,9	24,14	1,65	141	15	2,02	0,18	12	2	5,96	0,61
Noordwijk 2 km uit de kust	1,49	0,07	23,6	3,7	21,13	0,85	311	43	1,72	0,10	25	4	15,42	2,24
Dantziggat	1,02	0,04	97,5	10,8	10,48	0,38	986	99	0,85	0,04	82	10	94,49	8,52
Doove Balg west	1,26	0,06	21,8	2,9	14,01	0,78	244	39	1,20	0,13	20	3	16,49	1,82
Bocht van Watum	1,24	0,03	141,2	15,5	9,45	0,33	1104	137	1,27	0,06	143	16	112,18	10,92
Gefsoleerde punten														
Sas van Gent	30,22	1,85	205,2	17,2	115,41	5,85	814	80	2,20	0,19	15	2	6,84	0,47
Steenbergen (Roosendaalsevliet)	5,55	0,65	39,1	6,6	39,45	2,05	272	19	1,99	0,24	14	2	7,47	0,56
Genemuiden	9,33	0,73	150,2	16,0	26,09	1,19	399	29	2,40	0,26	40	7	15,96	1,25
Wiene	8,58	1,01	149,2	16,2	23,07	0,80	412	29	1,94	0,20	34	4	18,21	1,26
Natte Hart														
Eemmeerdiijk, kilometer 23	1,46	0,11	36,5	4,5	9,87	0,65	241	21	0,97	0,14	21	3	26,96	3,19
Markermeer midden (zwaartepunt Markermeer)	0,78	0,07	51,0	6,9	6,69	0,84	408	55	0,68	0,11	40	6	68,20	9,37
Veluwemeer midden (zwaartepunt Veluwemeer)	0,63	0,03	8,5	1,2	5,42	0,47	66	8	1,07	0,37	8	2	13,00	1,39
Wolderwijd midden (zwaartepunt Wolderwijd)	0,70	0,03	8,2	0,8	6,68	1,49	73	14	1,01	0,34	10	3	11,78	0,94

* In Puttershoek zijn gemiddelde gehalte en concentratie weliswaar hoger dan in Lobith, maar dit uit zich niet in een hogere gemiddelde vracht

Bijlage 2 Vrachten, gehalten en concentraties Rijn en Maas in buitenland

Tabel B2.1

Gehalten, concentraties en vrachten in de Rijn in Duitsland. Info afkomstig van www.iksr.de. Voor ligging meetpunten: zie figuur 2.2. Concentratie geldt alleen het zwevend stof deel (bepaald als gehalte in zs* concentratie zs).

gemiddelde 1997-2003	WEIL AM RHEIN		LAUTERBOURG		KOBLENZ MOSEL		KOBLENZ RHEIN		LOBITH		BIMMEN		
		+/-sd		+/-sd		+/-sd		+/-sd		+/-sd		+/-sd	eenheid
gehalten													
som 11 PAK	1,83	0,09	2,46	0,09	6,56	0,18	2,82	0,05	5,41	0,21	4,45	0,40	mg/kg
mg/som 7-PCB	19,1	0,6	25,5	1,3	33,3	1,1	26,9	0,6	65,0	2,3	54,4	6,5	µg/kg
HCB	6,83	0,72	33,08	9,83	1,47	0,08	14,97	0,79	18,05	1,07	24,28	2,74	µg/kg
debiet	1115	36	1305	51	391	45	1866	63	2490	102	2468	148	m³/s
zwevend stof	15	5	17	1	21	3	22	2	30	2	27	3	mg/l
concentraties													
som 11 PAK	19	4	40	3	143	25	60	6	155	10	133	24	ng/l
som 7 PCB	165	20	403	28	588	84	545	46	1885	140	1587	358	pg/l
HCB	44	5	639	228	31	5	305	32	547	64	837	240	pg/l
vrachten													
dagvracht PAK	2262	520	5262	572	13495	4833	12557	2010	37859	5123	38482	10842	g/d
dagvracht PCB	20	3	51	6	47	15	112	17	452	77	450	141	g/d
dagvracht HCB	5	1	111	48	3	1	65	11	143	28	315	133	g/d

Tabel B2.2

Concentraties in totaal water gemeten PAK's op meetpunten homogene meetnet ICBM (2002-2004). Voor ligging meetpunten: zie figuur 2.3. Meetwaarden onder detectielimiet zijn behandeld als 0,5*detectielimiet.

Gemiddelde 2002-2004

concentratie som
11 PAKs (ug/l)

dagvracht som 11-
PAK (kg/d)

Hastiere	0,17	2,94
Taiffer	0,12	2,22
Andenne	0,58	8,94
Liège	0,29	5,76
Visé	0,35	13,77
Eijsden	0,23	5,97
Kinrooi	0,14	3,84

Tabel B2.3

Percentage van het aantal meet-waarden dat onder detectielimiet valt.

Percentage

metingen onder
detectielimiet

	Flu	BbF	BkF	BaP	BghiP	InP	Fen	Ant	Pyr	BaA	DBahAnt
Hastiere	1%	0%	0%	1%	1%	0%	3%	4%	1%	0%	22%
Taiffer	1%	1%	2%	0%	7%	6%	2%	11%	3%	3%	22%
Andenne	0%	1%	1%	1%	1%	0%	1%	4%	0%	0%	13%
Liege	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	21%
Vise	1%	1%	2%	0%	4%	4%	3%	3%	1%	1%	24%
Eijsden	27%	62%	100%	77%	88%	88%	57%	65%	29%	54%	74%
Kinrooi	81%	6%	32%	4%	11%	21%	19%	15%	19%	8%	40%

Bijlage 3 Communicatie Corus over incident 10 september 2004

